



Diogo Filipe Fontes Mateus Gouveia

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Optimização de variáveis do processo de produção de cimento

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Cláudia Helga Neto, Engenheira Química,
Fábrica Secil-Outão

Co-orientador: Mário Fernando José Eusébio, Professor
Doutor, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota
Arguente: Professor Doutor Joaquim Silvério Marques Vital
Vogal: Engenheira Cláudia Helga Neto



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2014

Diogo Filipe Fontes Mateus Gouveia

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Optimização de variáveis do processo de produção de cimento

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Cláudia Helga Neto
Co-orientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio

Monte da Caparica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Lisboa

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Eng^a Cláudia Neto pela oportunidade, acompanhamento e desafios propostos durante o estágio curricular que fiz na Fábrica Secil-Outão, onde desenvolvi este trabalho. Agradeço também ao Professor Mário Eusébio pelo acompanhamento constante ao longo do trabalho.

Agradeço aos engenheiros David Portugal e Diana Correia, que me apoiaram durante os 6 meses de estágio, e a todo o pessoal do Laboratório de Qualidade da fábrica, que se mostraram sempre disponíveis a ajudar.

Fica também uma palavra especial de apreço para com a minha Inês, a minha família e amigos, que se sempre estiveram ao meu lado durante todo o trabalho.

A todos um grande Bem Haja!

Resumo

Este trabalho, desenvolvido na fábrica Secil-Outão, apresenta um estudo sobre dois temas: o desenvolvimento de correlações multivariáveis para o cálculo de resistências do cimento; e a determinação do ponto óptimo de incorporação de gesso na moagem de cimento, tendo em conta o desenvolvimento de resistências em cimento e em betão.

A principal aplicação do cimento é sob a forma de betão, utilizado na construção da grande maioria das estruturas nos dias de hoje. O principal parâmetro de controlo da qualidade, neste âmbito, é a resistência à compressão, sendo esse o foco do presente trabalho.

O gesso é adicionado ao cimento com o intuito de regular o tempo de presa, particularmente para o tornar trabalhável durante tempo suficiente para aplicações na construção. Sabe-se ainda que tem impacto no desenvolvimento de resistências.

No primeiro tema, foram desenvolvidos modelos matemáticos de previsão de resistências de cimento, para resistências à compressão a 1, 2 7 e 28 dias, a partir de dados de análise de difracção de raios-X e análise granulométrica a laser. Estes modelos passaram por um período de testes e validação, sendo posteriormente incluídos no sistema informático da fábrica Secil-Outão. Deste modo, assim que os resultados dos ensaios necessários estão disponíveis, o sistema calcula automaticamente a previsão de resistências dos cimentos produzidos.

No segundo tema fizeram-se cimentos com diferentes incorporações de gesso, estudando a influência que diferentes percentagens de gesso têm na resistência à compressão de cimento e betão.

Abstract

The present work, developed in the cement factory Secil-Outão, shows the results of a study on two topics: development of multivariable mathematical correlations for the determination of the compressive strength of cement; and the determination of the optimum gypsum addition in the cement grinding, considering the strength development of cement and concrete.

Concrete is the main application of cement and it is used in the construction of the majority of structures build nowadays. The main quality control parameter is the compressive strength, which is the focus of this work.

In the first topic of this work, mathematical models were developed to predict the compressive strength of cement at 1, 2, 7 and 28 days, using data from x-ray diffraction analysis and laser particle size analysis. The models were subject to a period of validation and testing, resulting in the implementation in the quality control process of the cement factory, which now predicts the strength of produced cements automatically, once the results of the necessary analysis are available.

Gypsum is added to cement to regulate setting time, improving its workability for construction purposes.

In second topic of this work, cements with different percentages of gypsum were produced, and its effect on both cement and concrete compressive strength were studied.

Índice

1. Motivação	1
2. Introdução.....	3
2.1. O cimento	3
2.2. Caracterização do clínquer	4
2.2.1 Componentes principais.....	4
2.2.2 Estrutura	4
2.2.3. Reações de hidratação dos minerais do clínquer	5
2.3. Hidratação do cimento portland	6
2.3.1. Presa e endurecimento	6
2.3.2. Mecanismo da hidratação	6
2.3. Processo de fabrico.....	9
2.4.1. Extracção de Matérias-Primas	10
2.4.2. Preparação, Transporte e Armazenagem	10
2.4.3. Obtenção de Cru	10
2.4.4. Cozedura	11
2.4.5. Moagem de Clínquer e Armazenagem de Cimento	14
2.4.6. Embalagem de Expedição	15
2.5. Variáveis relevantes para a previsão de resistências	16
2.5.1. Proporção dos principais minerais do clínquer	16
2.5.2. Teor em SO_3	16
2.5.3. Teor em CaCO_3	16
2.5.4. Granulometria	17
2.4. O papel do gesso na hidratação do cimento.....	18
2.5. O gesso e o desenvolvimento de resistência à compressão.....	19
3. Materiais e métodos	20
3.1. Análise de difracção de raios X.....	20
3.1.1. Princípios do XRD	20
3.1.2. Equipamento XRD.....	21
3.2. Determinação da granulometria	22
3.2.1. Resíduo de peneiração de $45\mu\text{m}$	22
3.2.2. Análise granulométrica laser	22
3.2.3. Ensaio de resistência à compressão	22
3.3 Métodos estatísticos de ajustes a dados experimentais.....	23
3.3.1. Processo de seleção de variáveis.....	23
3.3.2. Modelos de previsão	23
4. Resultados e discussão	25
4.1. Desenvolvimento de correlações multivariáveis de cálculo de resistências do cimento.....	25

4.1.1. Amostragem	25
4.1.2. Tratamento de dados	26
4.1.3. Seleção de variáveis	26
4.1.4. Construção de modelos de previsão e validação de resultados.....	26
4.1.5. Validação de resultados	29
4.1.6. Acompanhamento de previsões.....	32
4.2. Otimização da incorporação de gesso na moagem de cimento, tendo em conta o desenvolvimento de resistências de cimento e betão	35
4.2.3. Resistência à compressão – Cimento.....	36
4.2.4. Resistência à compressão - Betão	38
5. Conclusões.....	42
6. Trabalho futuro	43
7. Bibliografia.....	45

Índice de Figuras

Figura 1- Diagrama da composição ótima do cimento Portland (Miller, 2011)	3
Figura 2 - Consumo das diferentes fases do clínquer durante a hidratação (Odler, 2007).....	8
Figura 3 - Formação de produtos hidratados (Odler, 2007).	8
Figura 4 - Diagrama do processo do cimento (Secil, 2013).....	9
Figura 5 - Processo de cozedura	12
Figura 6 - Transformações do cru no processo de fabrico do cimento (Glasser, 2011).....	14
Figura 7 - Influência de diferentes granulometrias nas resistências do cimento (Malvern Instruments, 2013).	17
Figura 8 - Formação de camada de etringite em torno de um cristal de C3A (QCL Group, Março 1999).	19
Figura 9 - Reflexão de raios X em planos paralelos (Schmidt, 2005).....	21
Figura 10 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 1 dia - valores observados vs. previstos.	27
Figura 11 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 2 dias - valores observados vs. previstos.	27
Figura 12 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 7 dias - valores observados vs. previstos.	28
Figura 13 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 28 dias - valores observados vs. previstos.	28
Figura 14 - Validação de resultados - Resistência a 1 dia.....	29
Figura 15 - Validação de resultados - Resistência a 2 dias.	30
Figura 16 - Validação de resultados - Resistência a 7 dias.	30
Figura 17 - Validação de resultados - Resistência a 28 dias.	31
Figura 18 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 1 dia.....	32
Figura 19 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 2 dias.....	33
Figura 20 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 7 dias.....	33
Figura 21 - Resistência à compressão a 2 dias vs. incorporação de gesso no cimento.	36
Figura 22 - Resistência à compressão a 7 dias vs. incorporação de gesso no cimento.	37
Figura 23 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso no cimento.	37
Figura 24 - Resistência à compressão a 1 dia vs. incorporação de gesso – betão.	38
Figura 25 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso – betão.....	39
Figura 26 - Resistência à compressão a 2 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.	40
Figura 27 - Resistência à compressão a 7 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.	40
Figura 28 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.	41

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química do clínquer (Coutinho, 2006).....	3
Tabela 2 - Componentes principais do clínquer (Coutinho, 2006).....	4
Tabela 3 - Parâmetros de controlo para o cru (Miller, 2011).	10
Tabela 4 – Principais reacções – preparação.....	13
Tabela 5 – Principais reacções – calcinação.....	13
Tabela 6 – Principais reacções – clinquerização.....	13
Tabela 7 - Principais reacções – arrefecimento.....	13
Tabela 8 - Influência das variáveis na previsão.....	32
Tabela 9 - Erro nos modelos de previsão.....	34
Tabela 10 – Número de identificação dos ensaios realizados com diferentes incorporações de gesso.....	35
Tabela 11 - Resultados de ensaios de resíduo 45 e XRD às amostras.....	35
Tabela 12 - Resultados de ensaios de resíduo 45 e XRD às novas misturas.....	39
Tabela 13 - Parâmetros estatísticos da construção dos modelos de previsão.....	42

Índice de Equações

Equação 1 - Reacção de hidratação do silicato tricálcico.....	5
Equação 2 - Reacção de hidratação do silicato bicálcico.....	5
Equação 3 - Reacção de hidratação do aluminato tricálcico.....	5
Equação 4 - Reacção de hidratação do aluminoferrato tetracálcico.....	5
Equação 5 - Reacção com o hidróxido de cálcio.....	5
Equação 6 - Reacção de hidratação do C3A na ausência de gesso.....	18
Equação 7 - Reacção de hidratação do C3A na presença de gesso.....	18
Equação 8 - Lei de Bragg.....	21
Equação 9 - Redução da intensidade dos raios X ao atravessarem um material.....	21
Equação 10 - Regressão linear múltipla.....	23
Equação 11 - Regressão Piecewise.....	23
Equação 12 - Regressão polinomial.....	24
Equação 13 - Regressão factorial.....	24

“All models are wrong, but some are useful”

George E.P. Box, 18 de Outubro de 1919 – 28 de Março de 2013

Matemático e estatístico Inglês

1. Motivação

Do nosso dia a dia fazem parte muitas substâncias e materiais que utilizamos com regularidade, na maioria dos casos sem nos debruçarmos a pensar sobre o que nos rodeia. Entre este conjunto está um produto que, nos dias de hoje, é conhecido por todos e grande parte da população mundial dele usufrui. É parte das nossas casas, escolas, estradas, pontes, barragens...impulsionou o crescimento da civilização moderna e continua a fazer parte integrante das nossas vidas. Refiro-me ao cimento que, misturado com água, areia e brita, é utilizado para fazer a mistura a que se chama betão, com o qual se edificam uma larga parte das estruturas da actualidade.

A resistência do cimento é um factor importante com um grande impacto na qualidade e estabilidade das estruturas com ele edificadas, sendo portanto uma variável fundamental no controlo da qualidade. Actualmente, a resistência é determinada pelos ensaios definidos na Norma NP EN 196-1 (Instituto Português da Qualidade, 2006). Os ensaios de resistência à compressão são realizados na fábrica Secil-Outão a 1, 2, 7 e 28 dias. Estes ensaios implicam que, quando o cimento é produzido, seja incontornável aguardar pelo menos dois dias pelos resultados. Com estes métodos de aferição de resistências surge por vezes o problema de os resultados estarem disponíveis somente após o cliente ter recebido o produto (Agrawal & Modi, 2006). Assim, revela-se importante o desenvolvimento de métodos de previsão das resistências do cimento durante o processo de produção, para que possam ser feitas as devidas alterações e ajustes ao processo atempadamente, fazendo corresponder o produto final aos requisitos de qualidade fixados na Norma NP EN197-1 (Instituto Português da Qualidade, 2012).

Actualmente, o controlo da qualidade do cimento produzido na fábrica Secil-Outão é feito pela análise de parâmetros físicos, mecânicos e químicos, sendo que os ensaios que determinam a resistência do cimento demoram 1, 2, 7 ou 28 dias a realizar (duração correspondente à idade à qual é pretendida saber a resistência). Seria portanto bastante interessante dispor de uma ferramenta de estimativa das resistências dos cimentos produzidos.

Foram descritos métodos de estimar propriedades físicas e mecânicas (Bentz, et al., 2002), nomeadamente a resistência do cimento, através das características físicas, químicas e mineralógicas determinadas por granulometria e microscopia eletrónica de varrimento, conjugadas com modelos matemáticos para previsão de cinéticas de hidratação, tempo de presa e resistência à compressão. Os resultados obtidos têm bastante rigor. Contudo, este método é moroso e dispendioso para ser realizado à escala industrial. Mostra-se necessário encontrar métodos mais expeditos e económicos (Schmees, et al., 2006).

Para a resolução deste problema é importante não só compreender quais os parâmetros inerentes ao cimento que têm influência nas resistências, como também perceber quais os métodos disponíveis para os quantificar. A construção de modelos de previsão de resistências depende de métodos rigorosos de caracterização das amostras em estudo, permitindo o conhecimento das propriedades físico-químicas dos cimentos.

Foram até à data desenvolvidos estudos (Schmees, et al., 2006) (Agrawal & Modi, 2006) que permitiram, a partir do conhecimento das fases mineralógicas de clínquer e cimento e desenvolver correlações multivariáveis para previsão da resistência à compressão do cimento (Tsivilis & Parissakis, 1995, Vol 25 No. 1). Também na Secil já foram realizados estudos sobre este assunto (FSQP, 2008).

No entanto, cada fábrica tem um processo de produção próprio, com características específicas que a distingue das restantes. Variações nas condições do processo e na matéria prima levam a um produto final com composição diferente, mesmo cumprindo os valores definidos pelas normas aplicáveis. Deste modo, os modelos desenvolvidos têm um funcionamento correcto para os processos a eles associados, não sendo adequados a outras fábricas. É ainda importante acrescentar que estes estudos carecem de actualização quando a fábrica altera alguns dos

factores do processo de produção, nomeadamente o tipo de adjuvante de moagem. Por este motivo foi necessário ter em conta este factor na selecção de dados para construção dos modelos de previsão desenvolvido na Secil-Outão.

Este estudo apresenta modelos de previsão de resistências à compressão a 1, 2, 7 e 28 dias para os seguintes cimentos produzidos na fábrica Secil-Outão:

- CEM I 42,5R
- CEM II/A-L 42,5R
- CEM II/B-L 42,5R
- CEM II/B-L 32,5N

2. Introdução

2.1. O cimento

O cimento Portland é obtido a partir de uma mistura com composições definidas de calcário (carbonato de cálcio, CaCO_3), argilas (silicatos de alumínio e ferro) ou margas (calcários mais pobres) e, quando necessário, outras substâncias apropriadas ricas em sílica, alumina ou ferro.

A área indicada na Figura 1 corresponde à zona que corresponde a uma composição ótima para obtenção de um bom cimento portland.

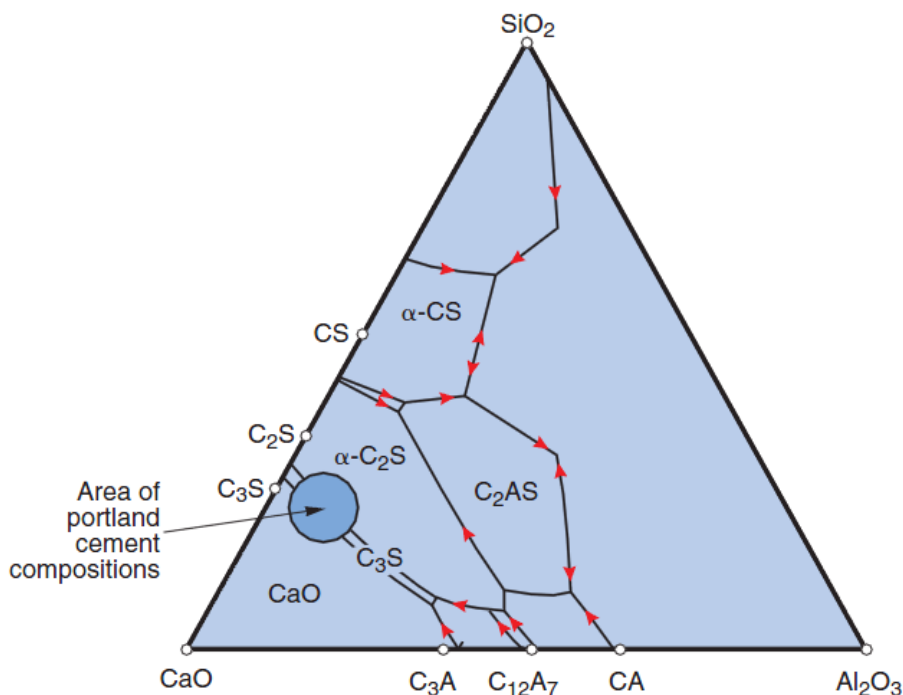


Figura 1- Diagrama da composição ótima do cimento Portland (Miller, 2011)

As matérias primas são moídas e submetidas a temperaturas da ordem dos 1450°C , obtidas geralmente em fornos rotativos. Dão-se então reações químicas, facilitadas pela formação de uma fase líquida (fusão de cerca de 20% da matéria prima). Os produtos deste conjunto de reações, depois de arrefecerem, dão origem ao composto maioritário do cimento portland: o clínquer. A composição química típica do clínquer situa-se nos seguintes limites:

Tabela 1 - Composição química do clínquer (Coutinho, 2006)

CaO	60 a 68%
SiO ₂	17 a 25%
Al ₂ O ₃	2 a 9%
Fe ₂ O ₃	0,5 a 6%
MgO	0 a 2%
K ₂ O e Na ₂ O	0,5 a 1,5%

O clínquer é depois moído juntamente com o gesso e/ou outros constituintes necessários, dependentes do tipo de cimento que se pretende produzir. Estes constituintes adicionais podem ser, a título de exemplo, calcário, cinzas volantes, etc.

Segue-se a ensilagem e a expedição do cimento, a granel ou ensacado.

O cimento é um ligante hidráulico que, por intermédio de reações e processos de hidratação forma uma pasta que faz presa e, depois de endurecer, conserva resistência mecânica e estabilidade mesmo submerso.

Permite a produção de betão ou argamassa que, para além de apresentarem trabalhabilidade durante tempo suficiente, atingem níveis de resistência especificados e volume estável a longo prazo.

O fenómeno de endurecimento hidráulico do cimento é devido principalmente à hidratação dos silicatos de cálcio. No entanto, outros compostos, como os aluminatos, podem também participar no processo de endurecimento.

2.2. Caracterização do clínquer

2.2.1 Componentes principais

As reações químicas induzidas pela acção da temperatura sobre a matéria prima conduzem à formação de elementos relativamente individualizados, enumerados de seguida com as respectivas composições (em massa):

Tabela 2 - Componentes principais do clínquer (Coutinho, 2006)

Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	20 a 65%
Silicato bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	10 a 55%
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0 a 15%
Aluminoferato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	5 a 15%

Pela nomenclatura da química do cimento, sabe-se que: C \equiv CaO, S \equiv SiO₂, A \equiv Al₂O₃, F \equiv Fe₂O₃, pelo que os elementos acima, são usualmente tratados como (Jackson, 2007):

C₃S – silicato tricálcico

C₂S – silicato bicálcico

C₃A – aluminato tricálcico

C₄AF – aluminoferato tetracálcico

2.2.2 Estrutura

No entanto, os componentes do clínquer produzido não são puros como apresentados na Tabela 2 - Componentes principais do clínquer (Coutinho, 2006). A sua rede cristalina apresenta impurezas na estrutura: metais alcalinos, ferro, magnésio; existem átomos de cálcio que são substituídos por metais alcalinos, átomos de sílica e alumínio substituídos por átomos de ferro, entre outros.

Os atuais conhecimentos sobre a constituição do clínquer permitiram que surgissem novas designações (Coutinho, 2006), que englobam os átomos estranhos referidos acima. A *alite* constituída por silicato tricálcico com átomos tais como Mg, Al e Fe; a *belite*, maioritariamente silicato bicálcico β com átomos de K, P e Ba.; a *celite*, que ocorre entre os cristais de alite e belite,

formada por soluções sólidas entre o ferrato bicálcico $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e um hipotético aluminato bicálcico $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e a *felite* constituída por silicato bicálcico β .

2.2.3. Reações de hidratação dos minerais do clínquer

A mistura do cimento com água é um passo fulcral para a obtenção de um material com a resistência necessária. Assim sendo é importante compreender as reações de hidratação que ocorrem no cimento. Para facilitar a compreensão do leitor são em primeiro lugar explicadas, separadamente, as reações de hidratação dos minerais mais importantes do clínquer para que na secção seguinte se possa descrever o processo de hidratação do cimento portland.

Silicato tricálcico

O silicato tricálcico (C_3S) ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio, ficando uma parte em solução e outra cristalizada. O silicato perde cálcio originando bisilicato tricálcico hidratado:



Equação 1 - Reacção de hidratação do silicato tricálcico

O C_3S é o principal e mais importante mineral do cimento Portland, contribuindo em grande parte para a presa e endurecimento (Odler, 2007).

Silicato bicálcico

De entre as modificações existentes do C_2S , a configuração $\beta\text{-C}_2\text{S}$ revela-se a mais importante uma vez que é um componente comum no cimento Portland, sendo a estrutura mais estável a todas as temperaturas (Odler, 2007).

Ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio (em menor quantidade do que no caso do C_3S) e dá origem a um silicato de cálcio hidratado:

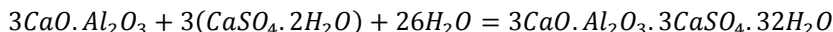


Equação 2 - Reacção de hidratação do silicato bicálcico

Aluminato tricálcico

O C_3A existe em três configurações: cúbica, ortorrômbica e monoclinica. A Reacção de hidratação é semelhante para todas as configurações. Contudo, a reatividade pode variar dependendo da qualidade e quantidade de iões de átomos estranhos incorporados.

Encontrando-se numa solução saturada de hidróxido de cálcio, fixa este composto e origina um aluminato tetracálcico hidratado:



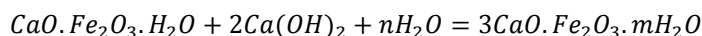
Equação 3 - Reacção de hidratação do aluminato tricálcico

Alumino ferrato tetracálcico

O alumino ferrato tetracálcico contribui fundamentalmente para a cor do cimento. A Reacção do C_4AF com a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico. Este último reage com o hidróxido de cálcio libertado nas reações anteriores e transforma-se em ferrato tricálcico, que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado.



Equação 4 - Reacção de hidratação do alumino ferrato tetracálcico



Equação 5 - Reacção com o hidróxido de cálcio

Deste modo, o aluminato tricálcico fica protegido da ação do íão sulfato; o C_4AF tem assim um papel importante nos cimentos resistentes aos sulfatos.

2.3. Hidratação do cimento portland

O fenómeno de hidratação do cimento portland não é apenas a sequência de reações anteriormente apresentadas. As reações de hidratação dos minerais do clínquer descritas são limites que só se atingem em condições de hidratação perfeita e total dos componentes. A juntar a este facto, sabe-se que os minerais não existem no seu estado puro, contendo incorporações de outros átomos.

2.3.1. Presa e endurecimento

A passagem ao estado sólido da mistura do cimento com água ocorre em duas fases: presa e endurecimento. A presa caracteriza-se por uma perda progressiva da consistência pastosa da mistura. O tempo para o início da presa informa-nos sobre o período em que o cimento é trabalhável. Entre o início e o fim da presa formam-se as primeiras redes cristalinas, até que a pasta deixa de ser deformável, terminando a presa e iniciando-se a formação de uma massa rígida, fenómeno denominado endurecimento. O cimento tornar-se-á progressivamente mais rígido, desenvolvendo as características necessárias ao seu papel na construção.

Henry Le Châtelier propôs, na sua tese de doutoramento (Le Châtelier, 1887), um esquema fundamental da presa e endurecimento do cimento, que foi posteriormente confirmado por microscopia eletrónica e raios X (Coutinho, 2006).

Segundo Le Châtelier,

«Quando se mistura cimento com a água obtém-se uma pasta que passa progressivamente ao estado sólido. Nesta passagem é necessário distinguir três fases:

- a) Fenómeno químico da hidratação
- b) Fenómeno físico da cristalização
- c) Fenómeno físico-químico da passagem ao estado sólido por meio da criação de ligações entre os diferentes cristais que conferem coesão ao sólido»

Os sais anidros na periferia de cada partícula de cimento tem uma grande afinidade para a água, reagindo com esta e dissolvendo-se (fenómeno químico da hidratação descrito acima e aprofundado de seguida).

Uma vez que a solubilidade em água dos componentes do cimento é reduzida, embora a sua atracção para a água seja elevada, a solução satura rapidamente, o que conduz à cristalização dos sais dissolvidos, passando estes ao estado sólido. Esta primeira cristalização constitui o início da presa.

Pela precipitação dos produtos da reacção, é permitida a dissolução de componentes anidros ainda existentes, e assim sucessivamente, até haver água suficiente para a transformação do sistema anidro em hidratado. Esta transformação prolonga-se para lá da presa, e tem a designação de endurecimento. É importante notar que esta transformação será tanto mais lenta quanto mais sólido estiver o sistema, pois a difusão e transporte de iões serão mais lentos.

2.3.2. Mecanismo da hidratação

A hidratação da pasta de cimento portland à temperatura ambiente, segue uma sequência que passa pelas seguintes etapas (Coutinho, 2006) (Odler, 2007):

1. Pré-indução (primeiros minutos)

Após o contacto com a água dá-se uma rápida dissolução das espécies iónicas na fase líquida, iniciando-se a formação das fases hidratadas. Os sulfatos de álcalis do cimento dissolvem-se completamente em segundos, doando iões K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . O sulfato de cálcio dissolve-se até à saturação, libertando Ca^{2+} e SO_4^{2-} adicional.

O C_3S dissolve-se formando uma camada da fase C-S-H (fase amorfa de silicato de cálcio hidratado) à superfície das partículas de cimento. Neste período, a fração de C_3S hidratado situa-se entre 2 e 10%. O C_3A dissolve-se reagindo com os iões Ca^{2+} e SO_4^{2-} , originando etringite, que precipita na superfície das partículas de cimento. Nesta etapa a quantidade de aluminato tricálcico hidratado está compreendida entre 5 e 25%.

A fase da ferrite (C_4AF) reage de modo idêntico ao C_3A , formando também etringite.

Quanto ao C_2S , especificamente o β - C_2S , reage em pequena escala formando uma fase C-S-H e contribuindo para a concentração de Ca^{2+} e OH^- na fase líquida.

Estas rápidas reações de hidratação iniciam aqui um período de abrandamento, uma vez que se forma uma barreira entre a fase não hidratada e a fase líquida, provocando um aumento da concentração de iões dissolvidos na interface entre as duas fases.

2. Indução (dormência) (primeiras horas)

A etapa da indução caracteriza-se por uma hidratação lenta dos minerais do clínquer. Neste momento a concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida atinge o seu máximo, iniciando de seguida um período de decréscimo. A concentração de SO_4^{2-} permanece constante, pois a fração consumida com a formação de etringite é repostada com a dissolução adicional de sulfato de cálcio.

Este período termina com o início de uma nucleação de uma segunda fase C-S-H a partir da fase líquida.

3. Aceleração (3-12 horas após amassadura)

Neste período ocorre uma aceleração do processo de hidratação controlado pela nucleação e crescimento dos produtos de hidratação dela resultantes. A velocidade de hidratação do C_3S aumenta e forma-se uma segunda camada C-S-H. Dá-se também a hidratação acentuada do C_2S . O hidróxido de cálcio cristalizado (portlandite) precipita e a concentração de Ca^{2+} em solução diminui. O sulfato de cálcio ainda presente no interior do cimento dissolve-se completamente e a concentração de SO_4^{2-} em solução diminui, não só pela formação de etringite como também pela adsorção deste ião à superfície da fase C-S-H recém formada.

4. Pós-aceleração

No período de pós-aceleração dá-se uma diminuição gradual na velocidade da Reacção de hidratação, continuando a formação da fase C-S-H devido à hidratação de C_3S e β - C_2S ainda disponíveis. A contribuição do β - C_2S aumenta com o tempo e, consequentemente, diminui a formação de hidróxido de cálcio.

Esgotado o sulfato de cálcio, a concentração de SO_4^{2-} em solução diminui. Tal leva a que a etringite anteriormente formada inicie uma Reacção com o C_3A transformando-se na sua fase mono-sulfatada.

Em situação ideal, ou seja, com rácio água/cimento suficientemente elevados, todo o cimento disponível é hidratado.

Após a hidratação começa a maturação do material hidratado, em que ocorre a condensação do SiO_4 tetraédrico, aumentando o comprimento das cadeias de C-S-H já existentes.

Nas Figuras 2 e 3 estão representados a evolução da hidratação em termos de consumo de minerais do clínquer e a formação de compostos hidratados ao longo do tempo, respectivamente.

Podem distinguir-se as 4 fases da hidratação do cimento, começando com a reacção do C_3S logo após a primeira hora e a formação da fase C-S-H em primeiro lugar, seguindo-se a hidratação do C_3A formando etringite (AFt na figura 3). É notória a aceleração da reacção do C_3S a partir das 3 horas (fase de aceleração).

Importante de destacar nas figuras é ainda o início da pós-aceleração, com a diminuição da velocidade da reacção e continuação da formação da fase C-S-H.

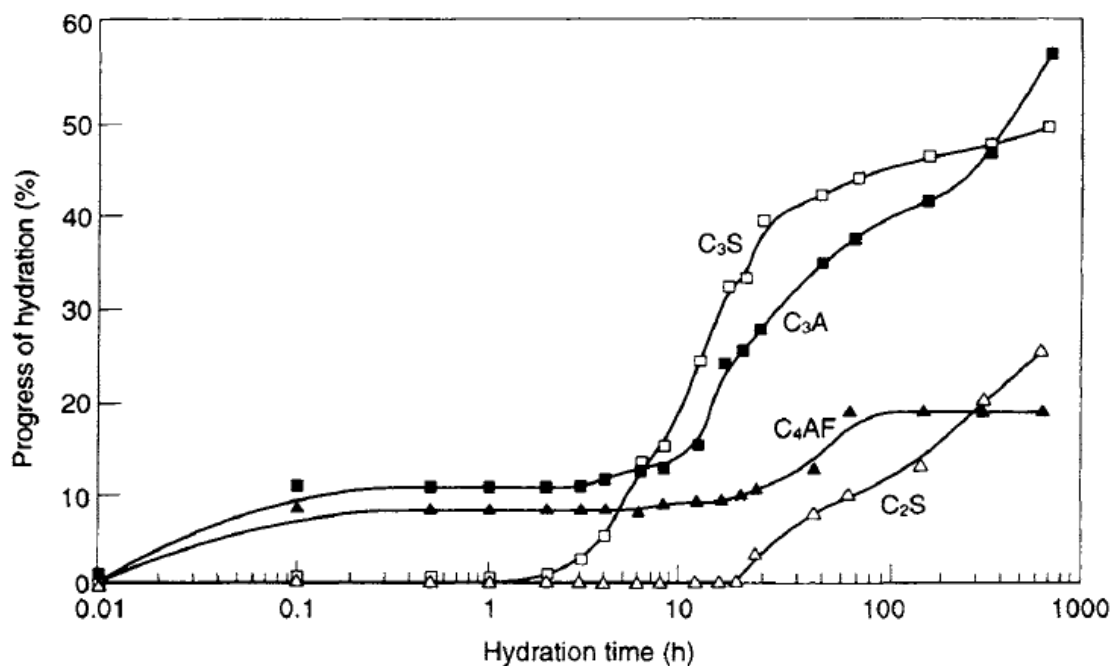


Figura 2 - Consumo das diferentes fases do clínquer durante a hidratação (Odler, 2007).

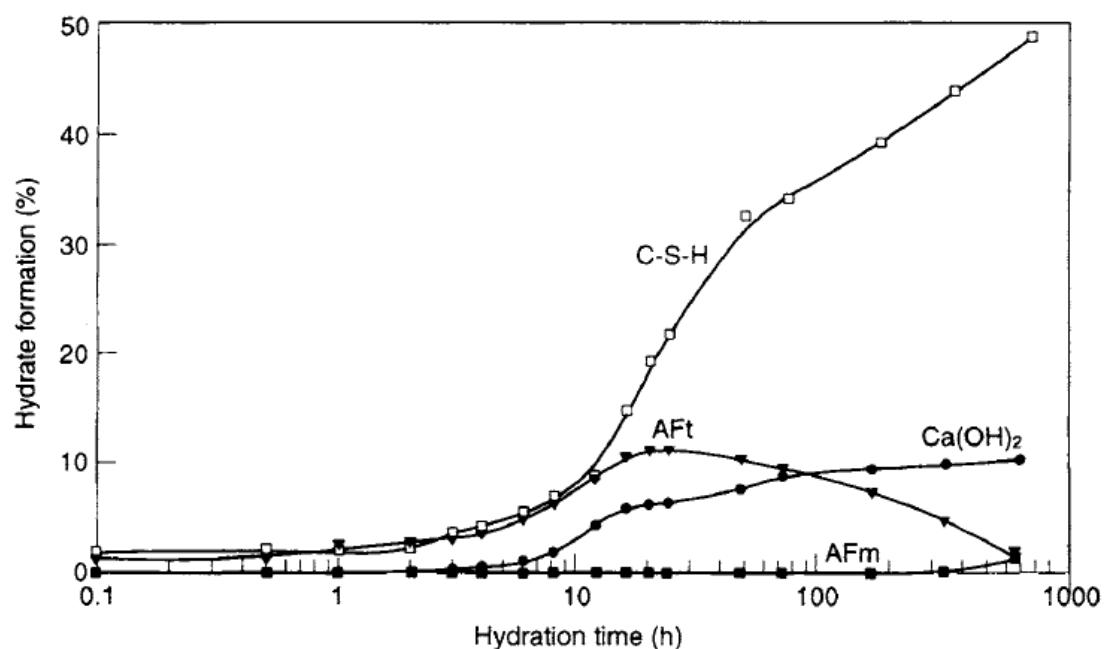


Figura 3 - Formação de produtos hidratados (Odler, 2007).

2.3. Processo de fabrico

O processo de fabrico do cimento compreende as seguintes fases (Secil, 2013):

- Extração das Matérias-Primas
- Preparação, Transporte, Armazenagem e Pré-Homogeneização
- Moagem de Cru
- Cozedura
- Moagem de Clínquer e Armazenagem de Cimento
- Embalagem e Expedição

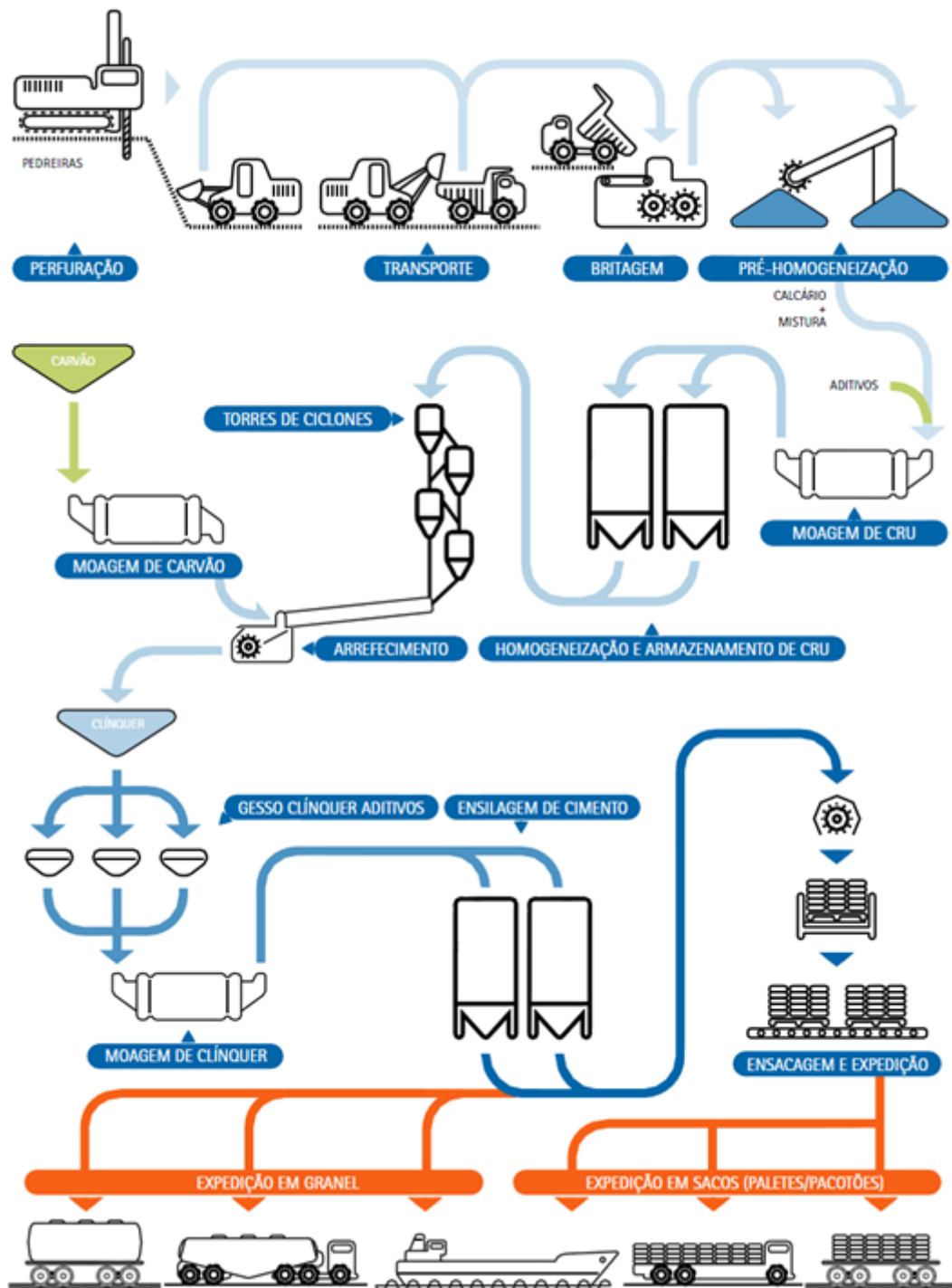


Figura 4 - Diagrama do processo do cimento (Secil, 2013).

2.4.1. Extração de Matérias-Primas

A pedreira da fábrica Secil-Outão é composta por depósitos de calcário e marga, satisfazendo em larga escala as necessidades de matéria-prima.

A exploração da pedreira envolve a extração, com explosivos, formando grandes blocos de calcário e marga, com dimensão até 1m^3 , que são transportados até um britador que os reduz a sua granulometria para alguns centímetros.

2.4.2. Preparação, Transporte e Armazenagem

O material britado é depois transportado por cintas até à fábrica. O calcário é armazenado em silos ao passo que a marga é armazenada num hangar.

2.4.3. Obtenção de Cru

O objetivo desta fase passa por preparar uma alimentação ao forno que permita uma produção correta do clínquer para cimento Portland. Este clínquer tem necessariamente que obedecer a uma composição restrita.

Uma vez que as reações químicas entre os componentes da matéria-prima se dão essencialmente no estado sólido, é importante aumentar a área de superfície dos reagentes para favorecer as reações.

Neste sentido, as matérias-primas são alimentadas aos moinhos numa proporção definida em função da qualidade do clínquer que se pretende obter. No caso da fábrica do Outão, existem duas linhas de produção, tendo cada um moinho vertical associado. Existem ainda a necessidade de secar as matérias-primas, o que é conseguido da introdução nos moinhos dos gases quentes provenientes dos fornos. A mistura obtida dá-se o nome de cru.

Na produção do cru, é importante ter em conta dois aspetos: a mistura deve ser possível de queimar, ou seja, deve ser possível atingir uma quantidade de cal livre aceitável no clínquer com uma zona de temperatura de queima razoável, sem sofrer diminuição da produção do forno. Por outro lado, a composição do cimento é ditada pela evolução do mercado.

Os parâmetros a ser controlados são:

Tabela 3 - Parâmetros de controlo para o cru (Miller, 2011).

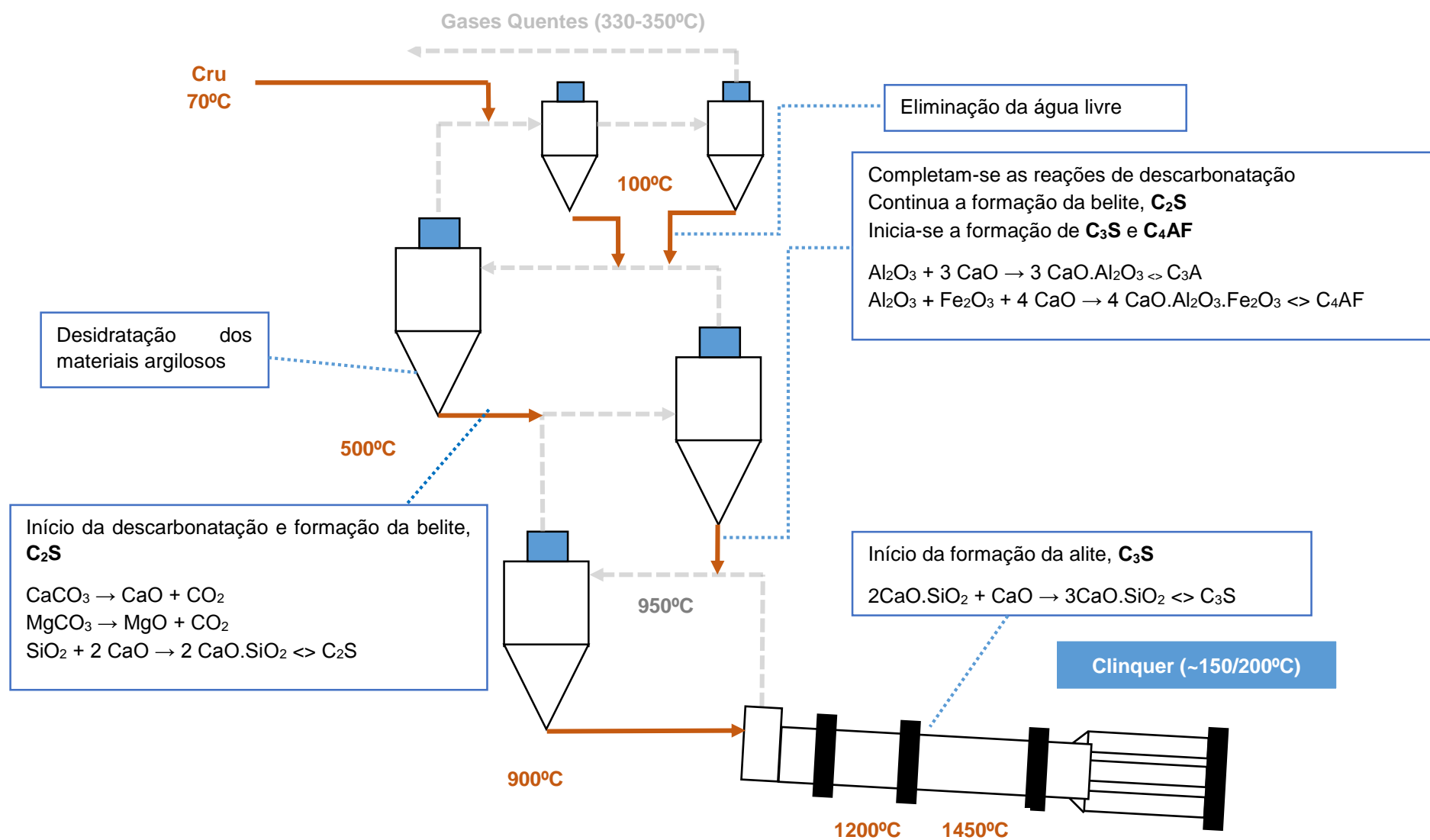
Parâmetros de queimabilidade	Parâmetros de composição
LSF	Conteúdo de C_3S
Rácio de Sílica	Rácio de Sílica
Rácio A/F	Conteúdo de C_3A
Conteúdo de quartzo grosseiro	Conteúdo de MgO
Conteúdo de calcite grosseira	Conteúdo de álcalis

2.4.4. Cozedura

Após a moagem, o cru é alimentado às torres de ciclones onde ocorrem as primeiras reações químicas (ver página 18).

A cozedura é conseguida num forno rotativo, com uma dada inclinação, assente sobre roletes que induzem uma velocidade. O movimento de rotação e a inclinação causam o avanço dos materiais no interior do forno. O combustível e o ar comburentes são introduzidos na zona inferior do forno, sendo o ar aquecido nos arrefecedores do clínquer.

Na Figura 5 encontra-se uma visão geral das reações químicas do processo de cozedura.



Principais reacções

Preparação

Na 1ª etapa da torre de ciclones ocorre a eliminação total da humidade e a desidratação do cru.

Tabela 4 – Principais reacções – preparação.

1. Evaporação da água livre	Até 200°C
2. Eliminação da água quimicamente combinada	Até 500°C

Calcinação

Dá-se a Reacção de descarbonatação, a primeira e mais longa das reacções. Inicia-se nos ciclones superiores, mas é nas 3ª e 4ª etapas que começa a ter significado.

Tabela 5 – Principais reacções – calcinação.

3. Início da descarbonatação $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	700°C – 850°C
4. Formação de ferrite cálcica $(\text{CaO})_2.\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_2\text{F}$	800°C – 900°C
5. Fim da descarbonatação	~900°C

Clinkerização

A zona de clinkerização ou cozedura coincide com a zona mais quente do forno, onde ocorre a formação do C_3S a partir do C_2S e cal livre.

Tabela 6 – Principais reacções – clinkerização.

6. Formação da belite, C_2S	800°C – 1200°C
7. Formação dos aluminatos e ferríticos, C_3A e C_4AF	900°C – 1200°C
8. Início da fase líquida	>1250°C
9. Formação da alite, C_3S	1330°C – 1450°C

Arrefecimento

Começa quando o material passa a zona quente da chama. É imperativo que o material sofra uma diminuição rápida de 100 a 200°C para que seja evitado o retrocesso das reacções.

Tabela 7 - Principais reacções – arrefecimento.

10. Arrefecimento do clínquer, cristalização da fase líquida	1300°C – 1240°C
11. Paragem das reacções	<1200°C

Os fenómenos decorrentes das alterações provocadas pela ação da temperatura no cru, durante o processo de fabrico de clínquer, encontram-se representados Figura 6, sendo a linha vermelha representativa dos perfis de temperatura:

À saída do forno o clínquer sofre necessariamente um arrefecimento rápido, uma vez que a estrutura recém formada do silicato tricálcico é instável a temperaturas inferiores a 1250°C,

podendo a reacção inverter-se originando C_2S . O arrefecimento rápido permite a manutenção da estrutura do C_3S (Glasser, 2011). Este arrefecimento é feito à custa de arrefecedores planetários pela passagem de ar em contracorrente. Aqui a temperatura do clínquer desce para cerca de 200°C , seguindo posteriormente para silos onde será armazenado para expedição ou para a produção de cimento.

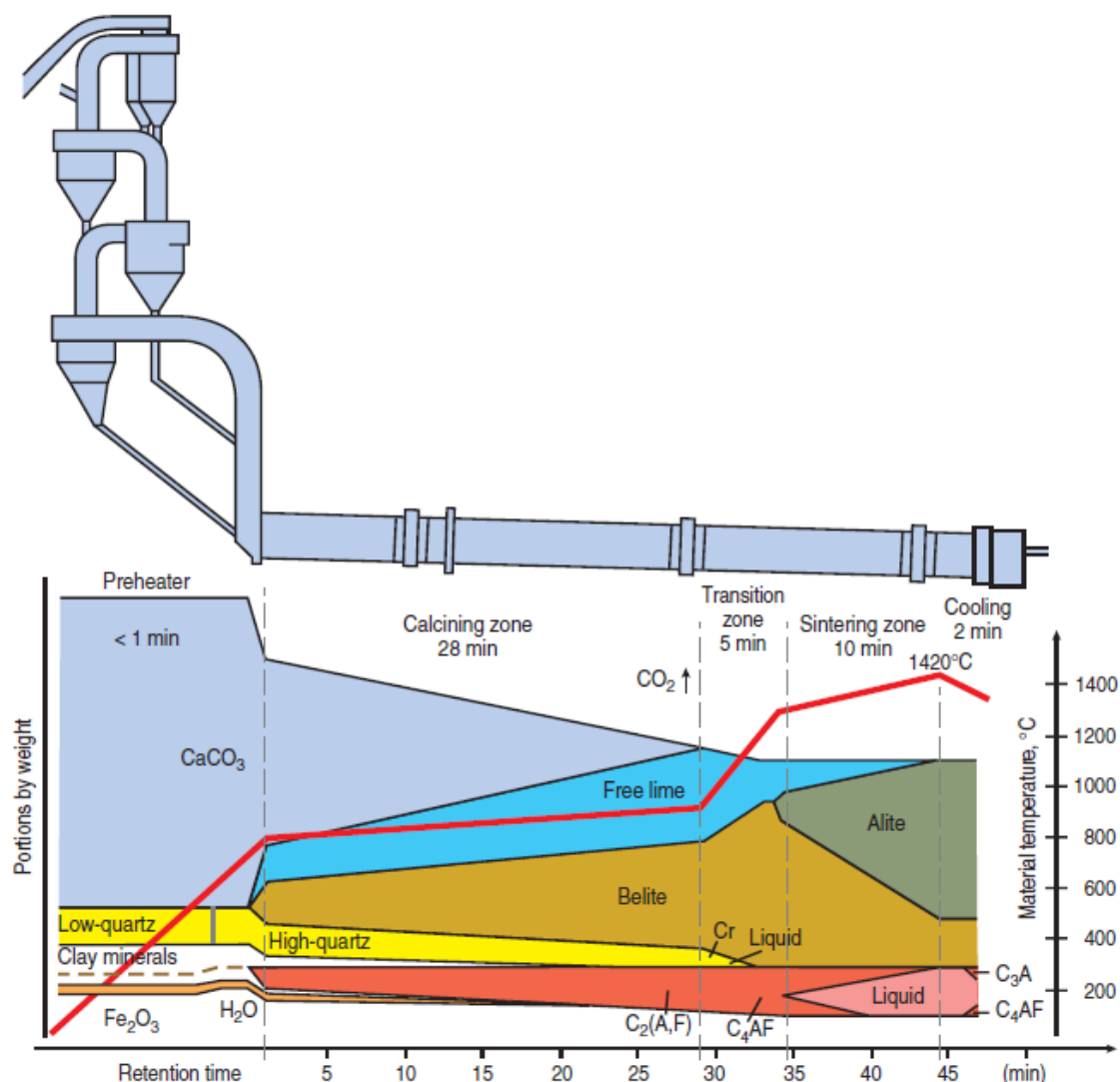


Figura 6 - Transformações do cru no processo de fabrico do cimento (Glasser, 2011).

Na Figura 6 pode visualizar-se a evolução do perfil de temperaturas durante o processo de cozedura. É possível verificar que diferentes componentes do clínquer se formam em intervalos de temperatura definidos

2.4.5. Moagem de Clínquer e Armazenagem de Cimento

Nesta fase, o clínquer é moído juntamente com o gesso em moinhos de bolas, ao qual se podem também incorporar alguns constituintes como pozolana, escória de alto-forno, filler calcário – tudo depende do tipo de cimento que se pretende produzir; cada constituinte produz características diferentes no cimento. São também adicionados adjuvantes de moagem, que podem ter a finalidade de facilitar a moagem, evitando também que o cimento adira às bolas e

paredes do moinho, diminuindo o consumo de energia necessário à moagem ou até de incrementar a resistência do cimento.

Uma corrente de ar atravessa o moinho, arrastando as partículas mais finas para um separador onde serão classificadas: as finas são conduzidas para os silos de armazenagem ao passo que as grossas retornam ao moinho.

2.4.6. Embalagem de Expedição

Finalmente, o cimento é embalado de modo automático ou expedido a granel, em caminhão, navio ou comboio.

2.5. Variáveis relevantes para a previsão de resistências

Como já foi referido, a resistência à compressão é o principal parâmetro de controlo da qualidade de um cimento. Foram já estudadas por outros autores diferentes variáveis que se consideram ter influência na resistência do cimento. Os resultados e conclusões abaixo apresentados têm vindo a ser confirmados na fábrica Secil-Outão, sendo actualmente considerados e utilizados.

2.5.1. Proporção dos principais minerais do clínquer

Estudos comparativos (Woods H. & Starke HR, 1933) de diferentes cimentos compostos por CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO , submetidos a condições iguais de moagem e incorporação de gesso, indicaram que a resistência é maioritariamente uma função das percentagens de C_3S e C_2S , sendo as resistências até 28 dias influenciadas principalmente pelo conteúdo de C_3S e de 28 dias até 6 meses pela percentagem de C_2S .

Quanto aos dois restantes minerais considerados principais, C_3A e C_4AF , os resultados não foram conclusivos. Variações nas suas proporções não permitiram estabelecer uma relação clara entre estas e as resistências do cimento.

Noutros estudos (Aldrige LP, 1980) (Osbaeck B., 1979), confirmou-se a influência positiva que o C_3S tem sobre as resistências iniciais, principalmente nos primeiros 7 dias. Reforça-se nestes estudos o resultado que sugere que o C_2S tem um efeito incrementador de resistência visível a partir dos 28 dias. Quanto ao C_3A , concluiu-se ter influência positiva nas resistências a partir dos 28 dias, sem resultados a assinalar para idades inferiores. Não foi estabelecida nenhuma relação entre a proporção de C_4AF e as resistências a diferentes idades.

2.5.2. Teor em SO_3

Considera-se existir um teor óptimo de SO_3 (2-4%), a partir do qual as resistências sofrem um decréscimo (Frigione G & Marra S, 1976).

O segundo tema do presente trabalho debruçar-se-á sobre o efeito de diferentes percentagens de incorporação de gesso (CaSO_3) nas resistências a 2, 7 e 28 dias do cimento. Sugiro ao leitor a consulta do respectivo capítulo, para uma melhor compreensão do efeito do SO_3 na resistência.

2.5.3. Teor em CaCO_3

A percentagem de CaCO_3 , influenciada principalmente pela adição de calcário durante a moagem de cimento, que se pensou ser um inerte até ao início dos anos 80 (Pera, et al., 1999), tem vindo a ser estudada.

Num estudo (Pera, et al., 1999), concluiu-se que existem interações entre o calcário e o C_3S durante a hidratação, que alteram o rácio Ca/Si na fase C-S-H, induzindo um aumento de resistência. Para percentagens de CaCO_3 superiores a 30% e até 50% ainda se verifica um efeito benéfico sobre a resistência.

Noutros estudos (A Bachiorrini, 1986) (SM Bushnell-Watson & JM Sharp, 1985), verificou-se que o CaCO_3 aumenta a velocidade de reacção de hidratação do C_3A , passando a notar-se a influência deste último nas resistências iniciais do cimento.

2.5.4. Granulometria

Foi estudado (Locher FW, et al., 1973) (Knudssen T, 1980) o efeito da granulometria do cimento na resistência à compressão. A principal conclusão a retirar dos estudos é de que partículas com diâmetro superior a $45\mu\text{m}$ reduzem a extensão da reacção de hidratação, provocando uma diminuição das resistências.

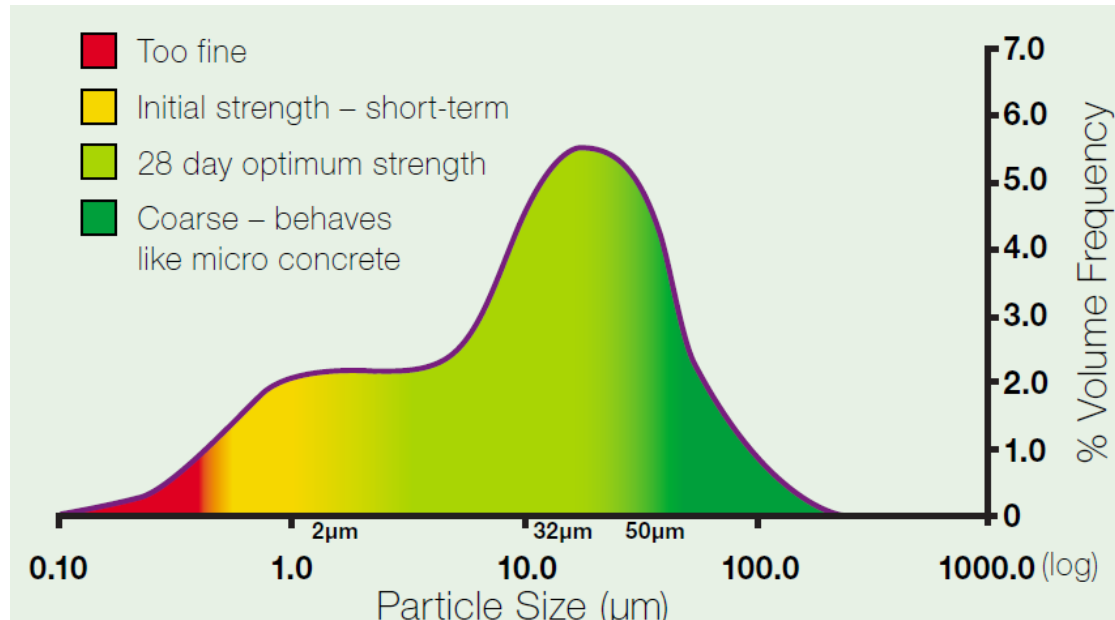


Figura 7 - Influência de diferentes granulometrias nas resistências do cimento (Malvern Instruments, 2013).

Para partículas inferiores a $45\mu\text{m}$, existem intervalos diferentes de granulometrias que têm diferentes impactos nas resistências a idades distintas, como se pode verificar na Figura 7 elaborada pela empresa Malvern Instruments, especialista na área da determinação de curvas granulométricas por métodos de granulometria laser.

2.4. O papel do gesso na hidratação do cimento

O gesso é um mineral composto por sulfato de cálcio cristalizado, utilizado no fabrico de papel, tintas, estuques e cimentos. Pode estar sob a forma de sulfato de cálcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hemihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ou anidro CaSO_4 (Grimsley, 1999). É adicionado ao clínquer durante a moagem com a finalidade de regular o tempo de presa do cimento, prolongando-o para que seja trabalhável durante um tempo superior. Caso contrário a presa do cimento tem início em poucos minutos. Por este motivo, o gesso é apelidado de regulador ou retardador de presa (QCL Group, Março 1999).

Sabe-se também que o gesso contribui também para o desenvolvimento de resistências nas idades iniciais (Bhanumathidas & Kalidas, 2004), sendo que a quantidade de gesso a adicionar ao clínquer é calculada de modo a atingir a melhor performance em termos de tempo de presa e desenvolvimento de resistências do cimento. (Lawrence, 2007).

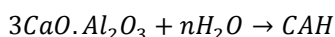
A quantidade de gesso no clínquer é geralmente expressa através da sua percentagem em SO_3 , podendo também ser determinado por difracção de raios X.

Segundo a Norma NP EN 197-1 (Instituto Português da Qualidade, 2012) o teor do cimento em sulfatos não deve ultrapassar os 4%, pelo que é importante encontrar um valor óptimo de incorporação de gesso no cimento de modo a que por um lado, se satisfaça a Norma, e por outro se consiga a trabalhabilidade e resistência pretendidas.

A segunda secção do trabalho é focada na determinação da incorporação óptima de gesso no cimento, tendo em conta o desenvolvimento de resistências no cimento e no betão.

O fenómeno de presa do cimento, descrito acima no presente trabalho, envolve a reacção dos minerais do clínquer com a água, formando uma rede cristalina que confere coesão ao material. A presa do cimento é devida em larga medida à reacção do aluminato tricálcico (C_3A), que é o mais reactivo de entre os 4 minerais principais do clínquer.

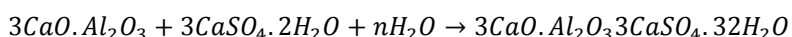
Na ausência de gesso, a reacção do C_3A com a água é extremamente rápida, formando aluminato de cálcio hidratado (CAH):



Equação 6 - Reacção de hidratação do C_3A na ausência de gesso.

Esta reacção é fortemente exotérmica, acelerando o processo de presa e inviabilizando a aplicação do cimento na construção por dois motivos: primeiro, porque o período durante o qual o cimento é trabalhável é de alguns minutos e segundo porque o rápido endurecimento previne a hidratação completa dos silicatos de cálcio, grandes responsáveis pelo desenvolvimento de resistências.

Para regularizar o tempo de presa é necessário adicionar um composto que forma um sal insolúvel com o aluminato, restringindo a sua rápida hidratação. O SO_3 do gesso cumpre esta função, dissolvendo-se e formando etringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), segundo a seguinte reacção:



Equação 7 - Reacção de hidratação do C_3A na presença de gesso.

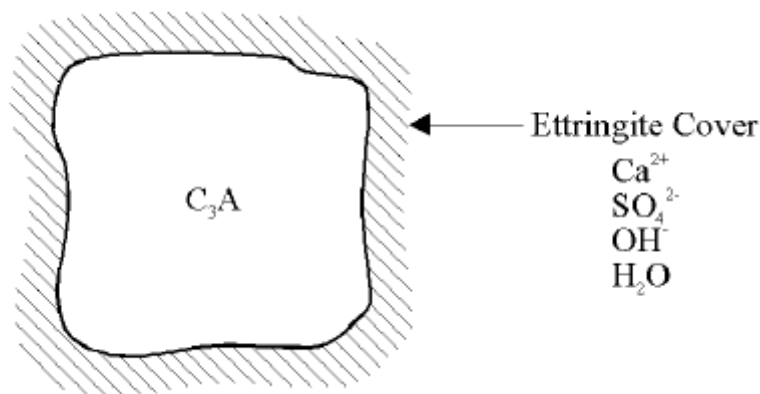


Figura 8 - Formação de camada de etringite em torno de um cristal de C_3A (QCL Group, Março 1999).

Os cristais de C_3A ficam portanto rodeados por uma camada de etringite (Figura 8) que impedem a mobilidade das partículas e a sua normal hidratação (QCL Group, Março 1999).

A incorporação de gesso a adicionar a um dado clínquer depende da quantidade de C_3A existente e do tipo de gesso utilizado. A forma de gesso mais solúvel é o sulfato de cálcio anidro (sendo portanto necessário adicionar menos quantidade), seguindo-se o sulfato de cálcio hemi-hidratado e por fim o sulfato de cálcio bi-hidratado (Coutinho, 2006).

É importante ter em conta que o excesso de sulfato provocado por uma adição exagerada de gesso ao clínquer pode dar origem à formação de sulfoaluminato de cálcio expansivo, colocando em risco a integridade estrutural do cimento hidratado. Este fenómeno foi reportado em cimentos a partir de 6-8% de SO_3 (Aardt & Visser, 1977).

Por este motivo a Norma EN NP 197-1 fixa o limite de SO_3 do cimento em 3,5% para os cimentos do tipo I e II e 4% para o cimento do tipo IV..

2.5. O gesso e o desenvolvimento de resistência à compressão

A relação do gesso com as resistências do cimento é ainda uma área sobre a qual não existe ainda um conhecimento aprofundado. Esta relação vem principalmente do conhecimento empírico desenvolvido pela indústria do cimento e investigações a esta associadas. Um estudo recente (Skapa, 2009) explica a ligação entre a incorporação de gesso e um incremento de resistência pelo facto de a etringite conferir estabilidade à rede cristalina do cimento endurecido.

Certos autores desenvolveram estudos (Haecker & Bentz, 2000) (Abdelrahman & Aboud, 2001) (QCL Group, Março 1999) que revelaram a existência de uma percentagem de incorporação de gesso, entre 3 e 5%, à qual corresponde a um ponto máximo de resistência à compressão.

Estudos revelaram que diferentes morfologias do gesso têm impactos distintos nas resistências à compressão (Magistri, et al., 2010). Formas desidratadas de gesso revelaram uma tendência para favorecer a resistência à compressão a 28 dias.

3. Materiais e métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados durante a realização do trabalho, cobrindo tanto ensaios laboratoriais como métodos estatísticos.

3.1. Análise de difracção de raios X

O método de difracção de raios X (XRD) tem sido utilizado nos últimos 100 anos para identificar e caracterizar fases cristalinas em sólidos (Anon., 2011). No entanto, este método não dá informação sobre o arranjo microscópico (microestrutura) do material em estudo. O equipamento de XRD utilizado no trabalho, disponível no Laboratório de Qualidade do Outão (LQLO) é um Bruker Endeavour D4.

Nesta secção serão explicados os princípios da análise XRD e as suas aplicações ao cimento Portland.

Existem outros métodos de análise que utilizam raios X, como por exemplo a fluorescência de raios X, que permite conhecer a composição química da amostra. Embora este método seja também utilizado para caracterizar cimento portland, não será abordado uma vez que não foi utilizado no decorrer deste trabalho.

As propriedades físicas e químicas de clínqueres e cimentos, como tempo de presa e desenvolvimento de resistências, são maioritariamente influenciadas pela composição mineralógica. Sabe-se que as proporções das fases cristalinas do cimento estão intimamente relacionadas com as resistências iniciais e finais (Svinning, et al., 1996) (Manias, et al., 2000) (Taylor, 1997), sendo pois importante quantificá-las.

Até recentemente, a análise das fases do clínquer era baseada nos cálculos de Bogue (Bogue, s.d.). Contudo, este método, mesmo com as alterações feitas posteriormente (Taylor, 1997) não permite uma determinação muito rigorosa da composição mineralógica do clínquer (Schmidt, 2005), uma vez que se baseia na composição de um cimento “ideal”, assumindo que:

- A composição das 4 fases principais do clínquer é apenas C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF
- FeO_2 surge apenas como C_4AF
- Al_2O_3 surge como C_3A

Esta lacuna tem sido colmatada com o desenvolvimento de software complexo que combina a difracção de raios X (XRD) com a análise de Rietveld, transpondo a análise XRD do meio académico para o meio industrial.

A determinação das fases cristalinas do cimento e do clínquer, o principal constituinte do cimento, pode ser portanto conseguida por análise de difracção de raios X (Anon., 2011).

3.1.1. Princípios do XRD

A um sólido com um arranjo atómico tridimensional, regular e geométrico, dá-se o nome de cristal (Peterson, August 2003). Um cristal ideal é composto pela repetição infinita de unidades estruturais idênticas.

Um único electrão dispersa os raios X em todas as direcções no espaço, com a mesma intensidade. No caso de um único átomo os raios são dispersos em todas as direcções, embora a sua intensidade dependa de vários parâmetros (Struble, 2011). Se os átomos apresentam arranjo regular, como é o caso dos cristais, os raios X estão em fase quando o ângulo de incidência no plano é igual ao ângulo de dispersão (também denominada reflexão, embora seja um termo menos preciso para este fenómeno. Aqui a intensidade do feixe incidente é bastante

superior à do feixe disperso, ao invés do que se passa quando um feixe de luz incide num espelho, caso em que as intensidades dos feixes incidente e reflectido são iguais).

Quando um conjunto de planos paralelos representa um número inteiro de comprimentos de onda (Figura 9) . Os dois planos de dispersão estão separados por uma distância d (relacionada com os índices do plano, hkl) com um ângulo de reflexão θ . Este facto é representado no princípio base da difracção, a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 8 - Lei de Bragg.

Onde,

λ = comprimento de onda da radiação

d = distância entre os planos de dispersão

θ = ângulo de reflexão

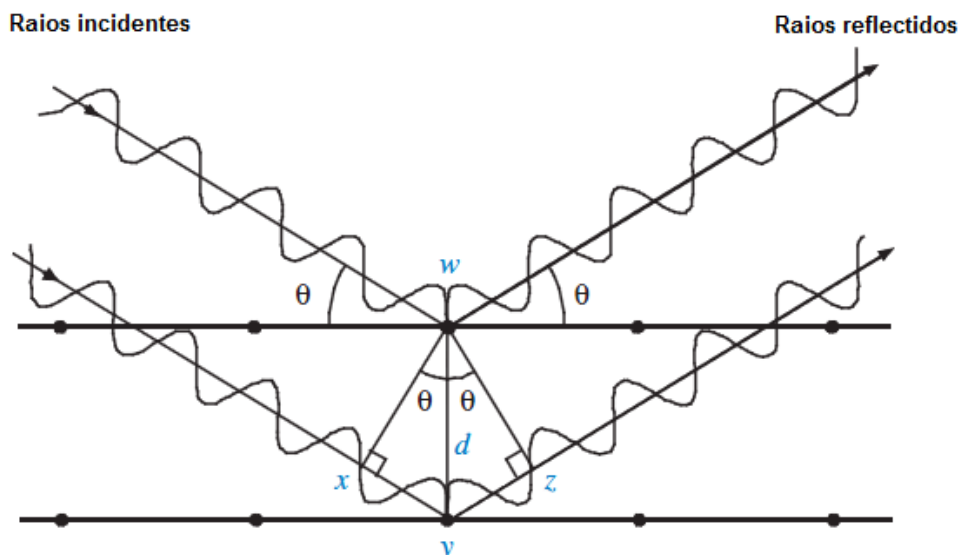


Figura 9 - Reflexão de raios X em planos paralelos (Schmidt, 2005).

3.1.2. Equipamento XRD

Quando raios X atravessam um material dá-se a absorção de alguns destes, sofrendo a intensidade uma redução. Esta redução é dada por:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho t}$$

Equação 9 - Redução da intensidade dos raios X ao atravessarem um material.

onde,

μ/ρ = coeficiente de absorção mássico

ρ = densidade

t = espessura

O coeficiente de absorção mássico depende do número atómico.

Os raios X absorvidos produzem nova radiação, denominada radiação fluorescente, com um comprimento de onda diferente, característico do material que absorveu os raios X. Utilizando um detector de fótons constituído por material semicondutor, o equipamento associa os diferentes comprimentos de onda ao material que lhe corresponde, por comparação com padrões conhecidos.

No LQLO a amostra a analisar é moída e prensada automaticamente pelo robot e inserida no equipamento XRD. O equipamento está ligado a um computador que contém um *software* de quantificação, sendo os resultados das análises obtidos de forma automática pela aplicação do método de Rietveld.

3.2. Determinação da granulometria

3.2.1. Resíduo de peneiração de 45µm

O procedimento experimental para a determinação do resíduo de peneiração a 45µm consiste na colocação da amostra no peneiro, colocado num equipamento próprio para este ensaio. A amostra retida no peneiro é então quantificada.

O equipamento utilizado para a obtenção de dados para este trabalho foi um peneiro Alpine.

3.2.2. Análise granulométrica laser

A análise granulométrica laser permite um conhecimento de toda a curva de distribuição granulométrica da amostra analisada. Este ensaio é feito de modo automático no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. O equipamento faz passar um feixe de laser pela amostra fornecida, determinando a dimensão das partículas por obscuração, determinada por sensores em pontos diferentes do aparelho. Os resultados vêm sob a forma de uma curva de distribuição de granulometrias.

3.2.3. Ensaio de resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão é feito numa prensa sobre provetes de cimento. O procedimento está descrito na norma EN NP 196-1.

3.3 Métodos estatísticos de ajustes a dados experimentais

Os modelos de previsão foram desenvolvidos através do *software Statistica 8.0*, sendo também necessário ao *Microsoft Excel 2013* para a construção de folhas de cálculo que permitem prever a resistência de uma determinada amostra pela introdução das variáveis necessárias.

3.3.1. Processo de selecção de variáveis

Os ensaios realizados sobre amostras de cimento não incidem apenas em parâmetros directamente relacionados com as resistências desenvolvidas. É portanto fundamental seleccionar, de entre os vários resultados, quais os parâmetros que apresentam uma ligação significativa com a resistência do cimento.

Foram tidos em conta dois métodos de decisão de modo a identificar quais os parâmetros mais relevantes: o conhecimento actual da química do cimento, fornecido não só pela literatura, como também pelos engenheiros que acompanharam este trabalho; e a utilização de ferramentas do *software Statistica: Regression trees* e *Principal Component analysis*, que relacionam um conjunto de variáveis fornecido de modo a desvendar a relação matemática que existe entre estas.. Este resultado é depois expresso num gráfico de barras representativo da relevância matemática de cada variável para a construção de um modelo de regressão.

3.3.2. Modelos de previsão

As seguintes ferramentas do *software Statistica 8.0* foram aplicadas para o desenvolvimento dos modelos. Os exemplos dados abaixo consideram uma variável independente e três variáveis independentes.

Regressão linear múltipla

Este método estabelece uma relação linear entre várias variáveis independentes e uma variável dependente. Esta relação é estabelecida fundamentalmente pela construção de matrizes de correlação, produzindo uma equação tal como:

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$$

Equação 10 - Regressão linear múltipla.

Sendo,

Y = variável dependente

X_i = variável independente

a = factor de correcção

b_i = coeficientes de correlação

Regressão piecewise

Para a obtenção de um ajuste este método selecciona, através de um algoritmo do *software*, duas secções de entre o conjunto de dados fornecidos que posteriormente são submetidas a uma regressão linear simples. Devolve duas equações, uma para cada secção:

$$Y = a_1 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$$

$$Y = a_2 + c_1X_1 + c_2X_2 + c_3X_3$$

Equação 11 - Regressão Piecewise.

Sendo,

Y = variável dependente

X_i = variável independente

a_i = factor de correcção da secção i

b_i = coeficientes de correlação da secção 1

c_i = coeficientes de correlação da secção 2

Regressão polinomial

Estabelece uma relação polinomial entre a variável dependente e as variáveis independentes apresentadas,

$$Y = a + X_1^{b_1} + X_2^{b_2} + X_3^{b_3}$$

Equação 12 - Regressão polinomial.

Sendo,

Y = variável dependente

X_i = variável independente

a = factor de correcção

b_i = coeficientes de correlação

Regressão factorial

Este ajuste é efectuado considerando combinações a vários níveis das variáveis independentes, considerando não só os efeitos principais como o produto entre as variáveis

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

Equação 13 - Regressão factorial.

Sendo,

Y = variável dependente

X_i = variável independente

a = factor de correcção

b_i = coeficientes de correlação

4. Resultados e discussão

4.1. Desenvolvimento de correlações multivariáveis de cálculo de resistências do cimento

O desenvolvimento dos modelos de previsão de resistências consistiu em duas fases: uma primeira considerando o parâmetro granulométrico de resíduo de peneiração a 45µm e uma segunda com os resultados das análises por granulometria laser. Em ambas as fases se utilizaram dados de difração por raio X. O processo de construção dos modelos foi semelhante nas duas fases:

- Recolha e análise de amostras
- Tratamento de dados
- Seleção de variáveis
- Ajuste de dados/construção de modelos
- Validação de resultados
- Acompanhamento de previsões

A necessidade de uma segunda fase revelou-se quando as previsões resultantes da primeira fase se mostraram insatisfatórias. No final da primeira fase, os melhores resultados foram obtidos com diferentes modelos para diferentes cimentos, com variáveis distintas em cada modelo e ainda com a impossibilidade de construir um modelo para o cimento CEM II/B-L 42,5R, uma vez que os dados disponíveis se mostraram insuficientes. Os modelos obtidos nesta fase devolveram resultados com desvios médios, em valor absoluto, a atingir os 20% e com uma percentagem de previsões consideradas erradas (resultados com desvio superior a 10%) de 30%.

A hipótese proposta foi a alteração do parâmetro granulométrico utilizado. Enquanto que a peneiração a 45µm nos fornece informação apenas sobre uma gama de partículas (para além do erro humano associado e de possíveis falhas na malha do peneiro), a granulometria laser permite ter um conhecimento sobre toda a granulometria da amostra.

Com esta alteração as previsões melhoraram significativamente

Os resultados apresentados correspondem à fase 2 do trabalho.

4.1.1. Amostragem

Foi referido atrás que, para que um modelo de previsão devolva resultados com precisão será adaptado e aplicável ao processo da fábrica para o qual foi desenvolvido. Será portanto de esperar que, se forem introduzidas alterações significativas no processo, o erro associado ao modelo sofra um incremento.

Analisando as alterações no processo da fábrica Secil-Outão, foi identificado um evento importante em Novembro de 2012, a alteração do adjuvante de moagem de cimento, que se verificou ter impacto na precisão dos modelos construídos. Assim sendo, as amostras consideradas compreendem o período desde que o novo adjuvante de moagem entrou plenamente no processo (Dezembro de 2013) até Janeiro de 2014.

Para a previsão de resistências a 1 dia, foram utilizados os resultados provenientes de amostras das moagens, ao passo que para 2, 7 e 28 dias os dados utilizados correspondem a amostragens feitas nos silos de cimento.

4.1.2. Tratamento de dados

Verificou-se que algumas amostras apresentavam parâmetros com valores fora do esperado. Nestes casos, repetiram-se os ensaios necessários para validar os dados e confirmar parâmetros.

4.1.3. Selecção de variáveis

A determinação das variáveis a incluir nos modelos de previsão compreendeu tanto a utilização das ferramentas *Regression Trees* e *Principal Component Analysis* do *software Statistica* como a informação proveniente da literatura sobre parâmetros influentes na resistência do cimento. Em anexo a este trabalho estão as figuras representativas dos resultados destas análises. Nesta parte do trabalho chegaram-se a diferentes conjuntos de variáveis que foram testados na construção dos modelos de previsão.

4.1.4. Construção de modelos de previsão e validação de resultados

Depois de recolhidos os dados e seleccionadas as variáveis, construíram-se 42 modelos dos quais se seleccionaram os que resultaram em melhores previsões dentro de cada uma das idades de resistência à compressão estudadas. Foram seleccionados 4 modelos, correspondentes às previsões de resistências a 1, 2, 7 e 28 dias. As variáveis de previsão são comuns aos quatro modelos:

- f3T32 – fracção de partículas entre 3 e 32 μ m
- f32T45 – fracção de partículas entre 32 e 45 μ m
- C3S – percentagem de C3S
- Calcário Total – percentagem de todas as diferentes morfologias calcário
- Gesso Total – percentagem de todas as diferentes morfologias de gesso

Para a previsão de resistências a 1, 7 e 28 dias o modelo que produziu melhores resultados foi a regressão multilinear, ao passo que para a previsão a 2 dias a regressão factorial devolveu resultados mais favoráveis.

De seguida apresentam-se os resultados da construção dos modelos.

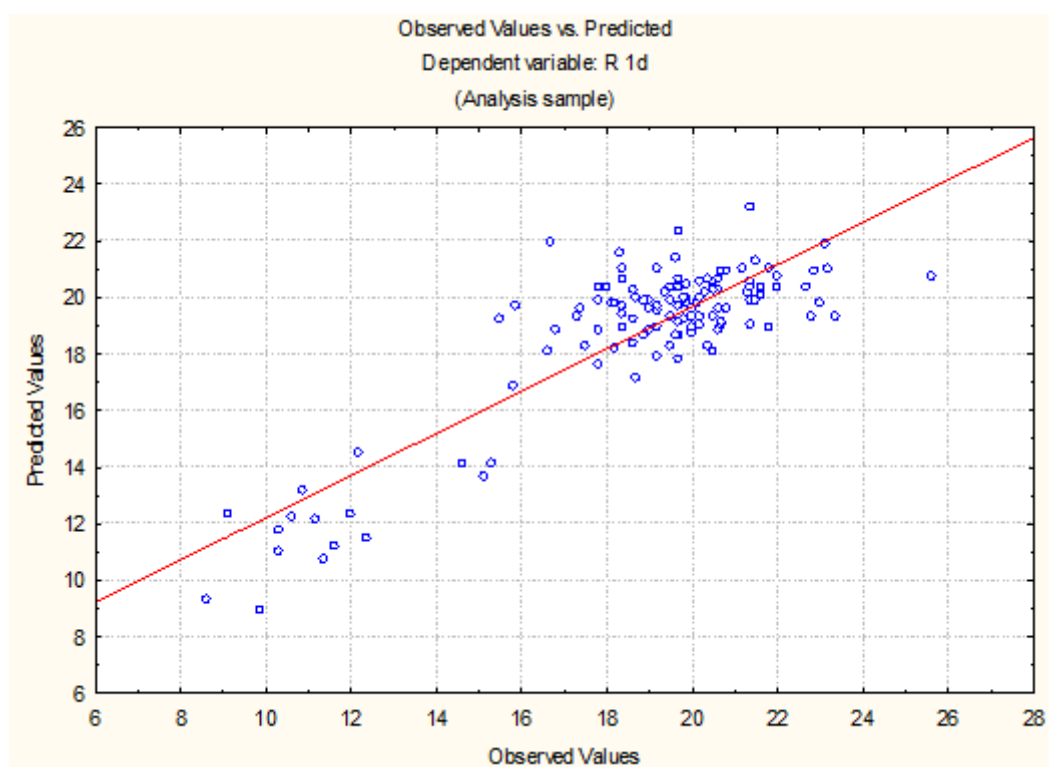


Figura 10 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 1 dia - valores observados vs. previstos.

Para o modelo a 1 dia, obteve-se um $R^2=0,75$ e um desvio máximo de 4,6 MPa.

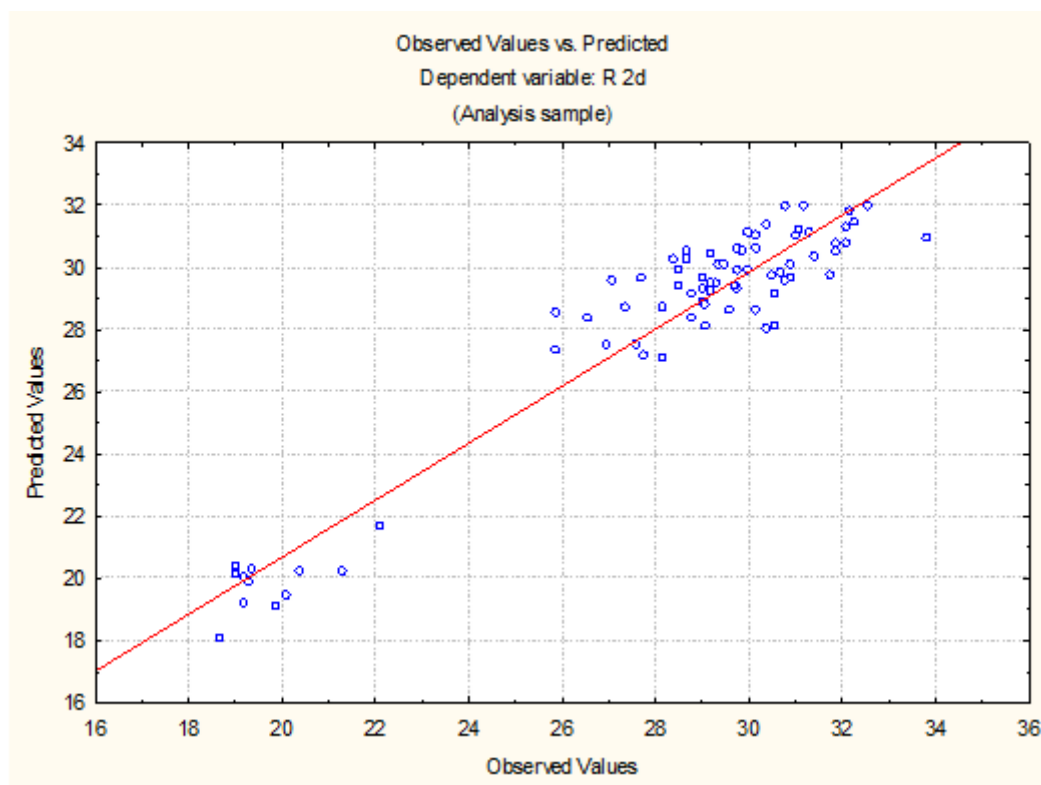


Figura 11 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 2 dias - valores observados vs. previstos.

Este modelo revelou um $R^2=0,92$ e um desvio máximo de 2,8 MPa.

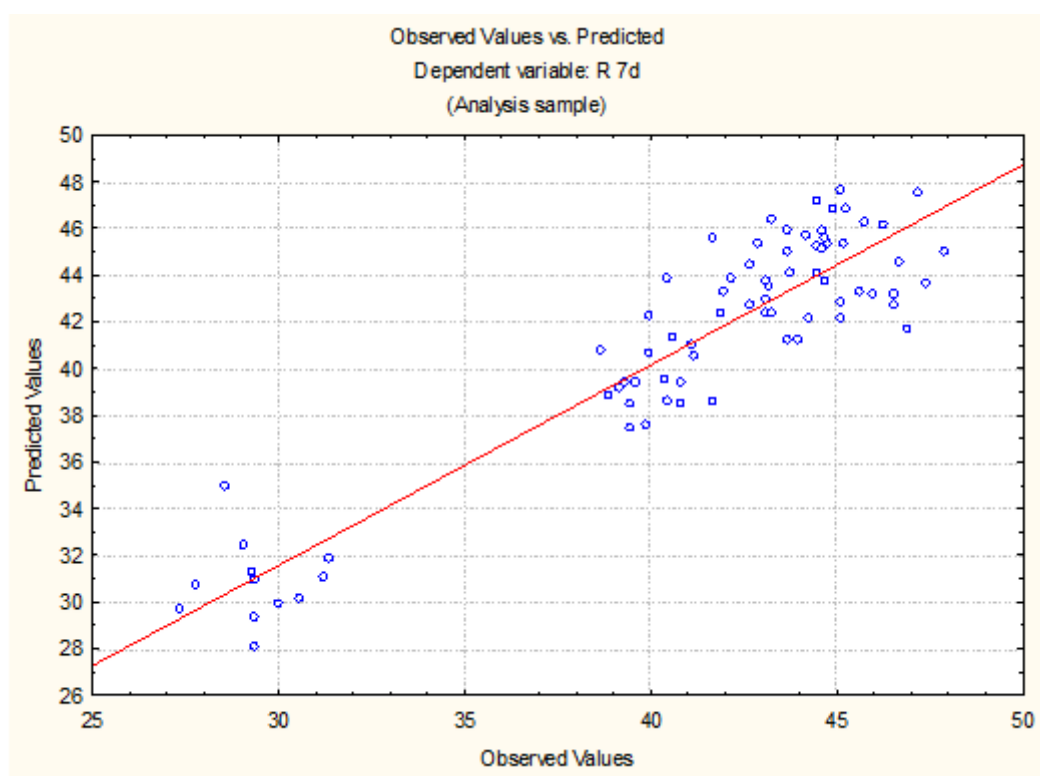


Figura 12 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 7 dias - valores observados vs. previstos.

O modelo de previsão a 7 dias devolveu um $R^2=0,86$ e um desvio máximo de 5,1 MPa.

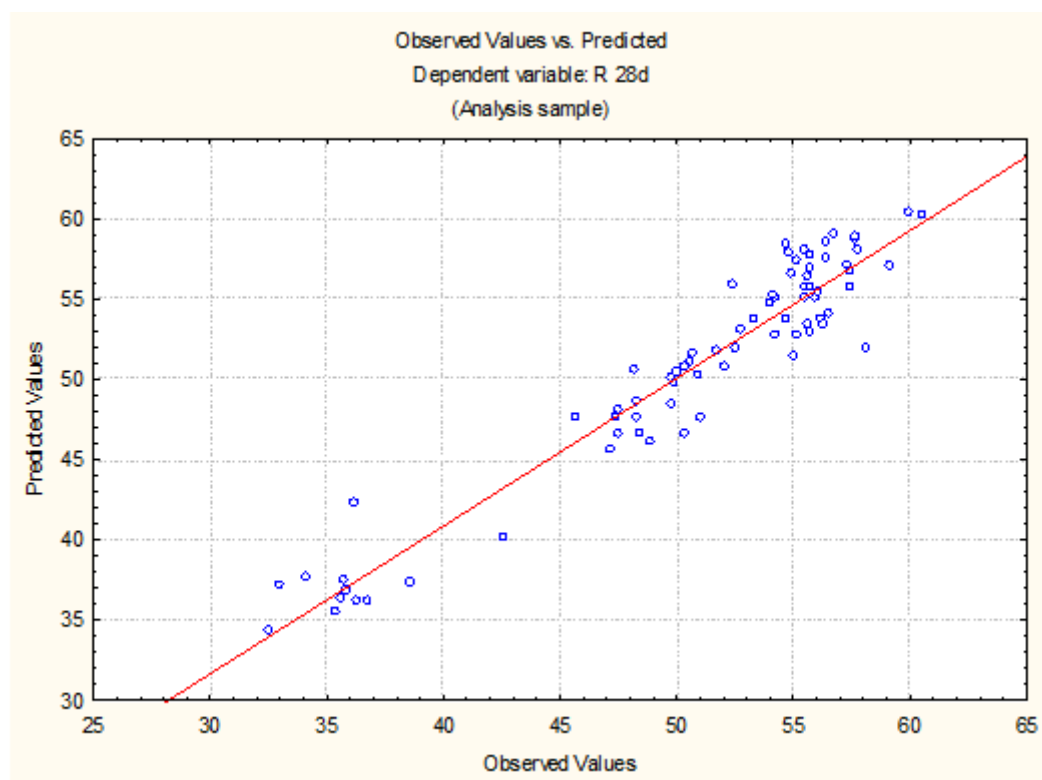


Figura 13 - Ajuste do modelo de previsão de resistências a 28 dias - valores observados vs. previstos.

O modelo de previsão a 28 dias apresentou um $R^2=0,92$ e um desvio máximo de 6,0 MPa.

4.1.5. Validação de resultados

Cada modelo foi testado com dados não utilizados para a sua construção, garantindo assim que o modelo era aplicável a amostras por ele desconhecidas.

Depois de confirmada a adaptabilidade a diferentes amostras, cada modelo foi inserido no sistema informático de gestão de amostras da fábrica Secil-Outão. Deste modo as previsões são geradas automaticamente assim que os resultados dos ensaios necessários (XRD e granulometria laser) estiverem disponíveis.

De seguida apresentam-se os resultados obtidos. Em todos os gráficos relativos aos modelos a linha representa a situação ideal em que a previsão corresponde ao valor do ensaio de resistência, e os pontos correspondem às previsões feitas.

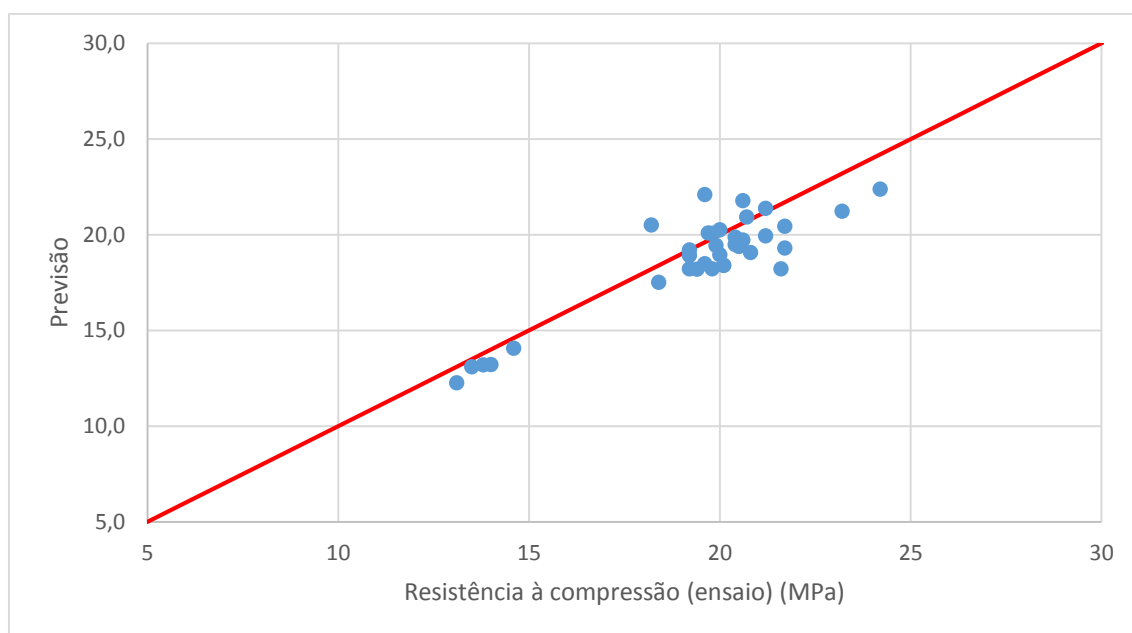


Figura 14 - Validação de resultados - Resistência a 1 dia.

O modelo de previsão de resistências a 1 dia mostrou um bom ajuste aos dados utilizados no período de validação, com um erro relativo médio de 5,6% (Figura 14).

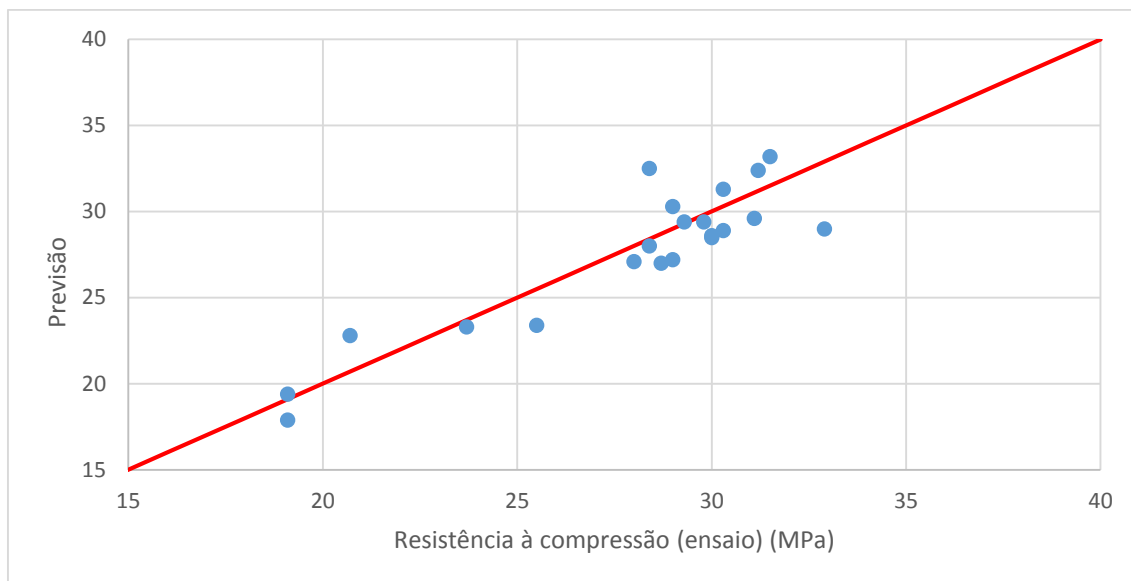


Figura 15 - Validação de resultados - Resistência a 2 dias.

O modelo de previsão a 2 dias revelou também um bom ajuste durante esta fase do trabalho, com um erro relativo médio de 5,2% (Figura 15).

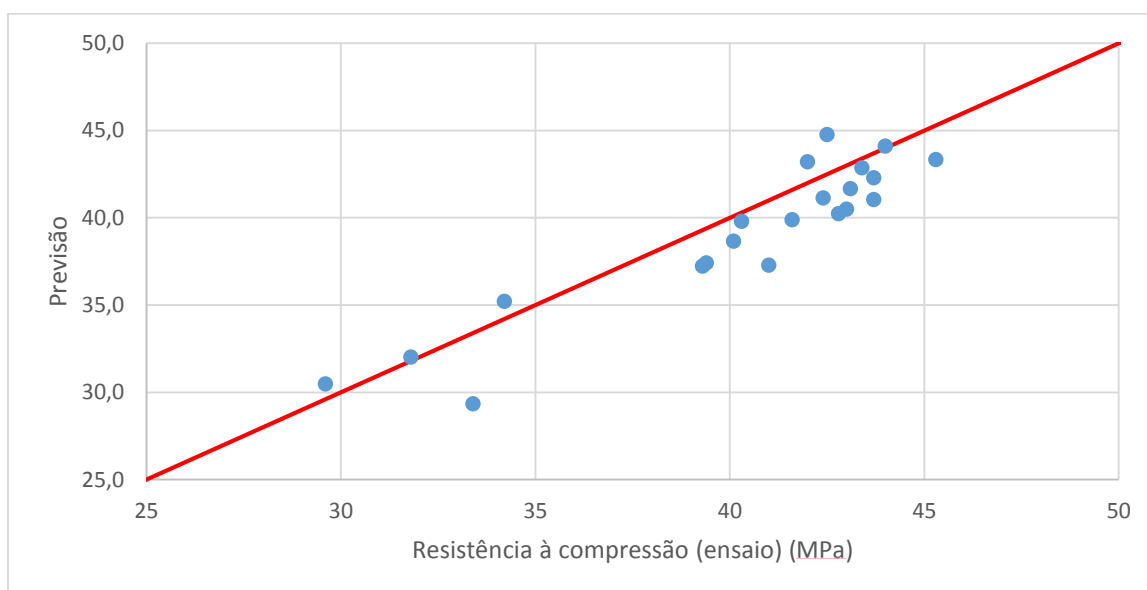


Figura 16 - Validação de resultados - Resistência a 7 dias.

No caso do modelo de previsão a 7 dias (Figura 16) o desvio à recta ideal da generalidade dos pontos é inferior em relação aos modelos anteriores, resultando num erro relativo médio de 4,2%. Verifica-se a existência de duas previsões com um desvio de 4 MPa em relação ao ensaio.

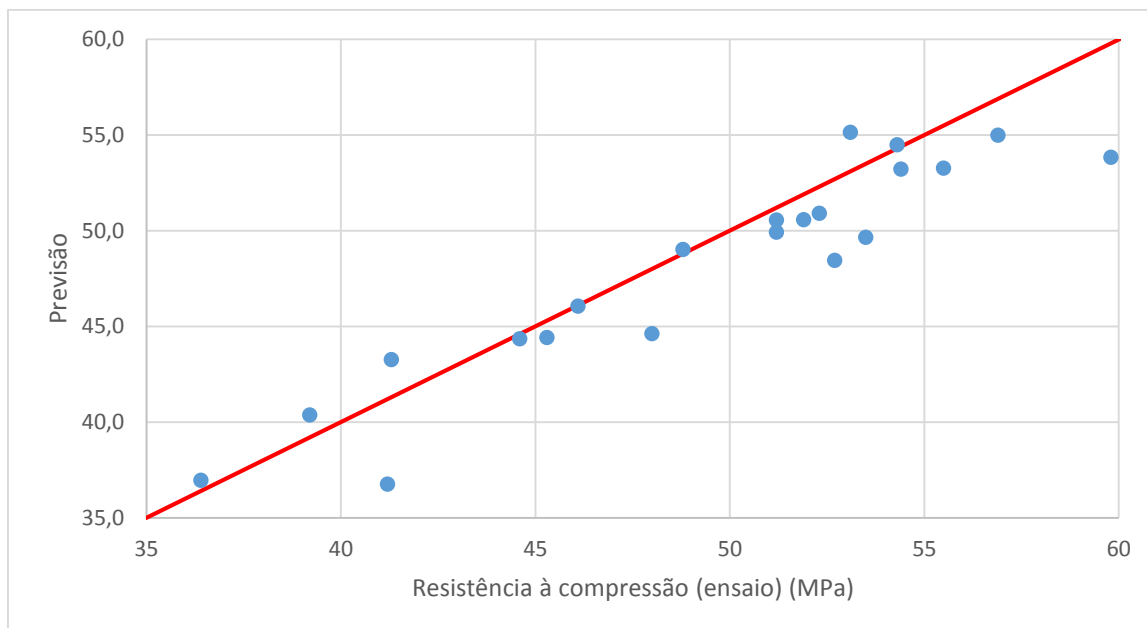


Figura 17 - Validação de resultados - Resistência a 28 dias.

O erro relativo médio do modelo de previsão a 28 dias foi de 3,7% (Figura 17). É possível observar que existem 3 amostras com um desvio superior a 4 MPa.

Tanto no caso do modelo a 7 dias como na previsão a 28 dias, procedeu-se a uma revisão das amostras cuja previsão se afastou do valor do ensaio de resistência. Nenhum erro foi detectado nos resultados dos ensaios utilizados para a previsão.

A fim de perceber se a influência de cada uma das variáveis dos modelos de previsão se enquadra com o conhecimento da química do cimento, testou-se o impacto nos resultados que uma alteração de 1% (em valor absoluto) em cada variável provocaria (ver Tabela 8). A variação realtiva de cada parametro está entre parentesis.

Tabela 8 - Influência das variáveis na previsão.

+1 %	Δ Res. 1 dia	Δ Res. 2 dias	Δ Res. 7 dias	Δ Res. 28 dias
Fracção de partículas entre 3 e 32 μ m	+0,07 (1,6%)	+0,32 (1,6%)	+0,39 (1,6%)	+0,48 (1,6%)
Fracção de partículas entre 32 e 45 μ m	-0,96 (9,7%)	-0,41 (11,3%)	-0,48 (11,3%)	-0,34 (11,3%)
C3S	+0,29 (1,9%)	+0,20 (2,0%)	+0,15 (2,0%)	+0,02 (2,0%)
Calcário Total	-0,10 (9,0%)	-0,09 (5,0%)	-0,30 (5,0%)	-0,51 (5,0%)
Gesso Total	-0,10 (24,3%)	-1,16 (34,8%)	-0,76 (34,8%)	-0,37 (34,8%)

A influência de cada parâmetro coincide com o conhecimento da química do cimento sobre este assunto. É importante salientar que, contrariamente aos resultados do estudo sobre o ponto óptimo de incorporação de gesso, mais à frente neste trabalho, o gesso não revela um ponto óptimo com contributo positivo para as resistências iniciais.

Em relação à Tabela 8 é relevante explicar porque a variação de 1% foi feita em valor absoluto e não relativo. Variando cada parâmetro 1%, o impacto das variáveis que estão presentes no cimento em menor proporção (como o gesso, por exemplo) mostra-se residual, aproximando-se de zero. Portanto, o intuito da tabela é o de mostrar o impacto de cada um dos parâmetros e não o de comparar, directamente, as variáveis entre si.

4.1.6. Acompanhamento de previsões

Validados os modelos, estes foram inseridos no sistema informático de gestão de amostras. Deste modo as previsões são feitas de modo automático assim que os resultados dos ensaios necessários são introduzidos no sistema.

Os resultados obtidos até à data podem ser consultados nas figuras abaixo.

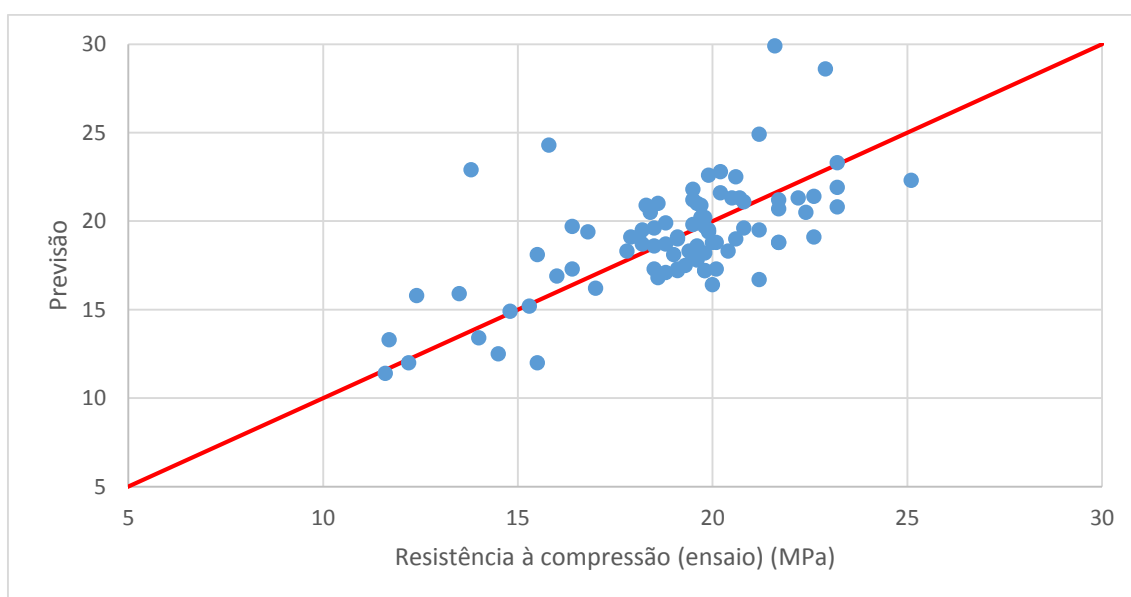


Figura 18 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 1 dia.

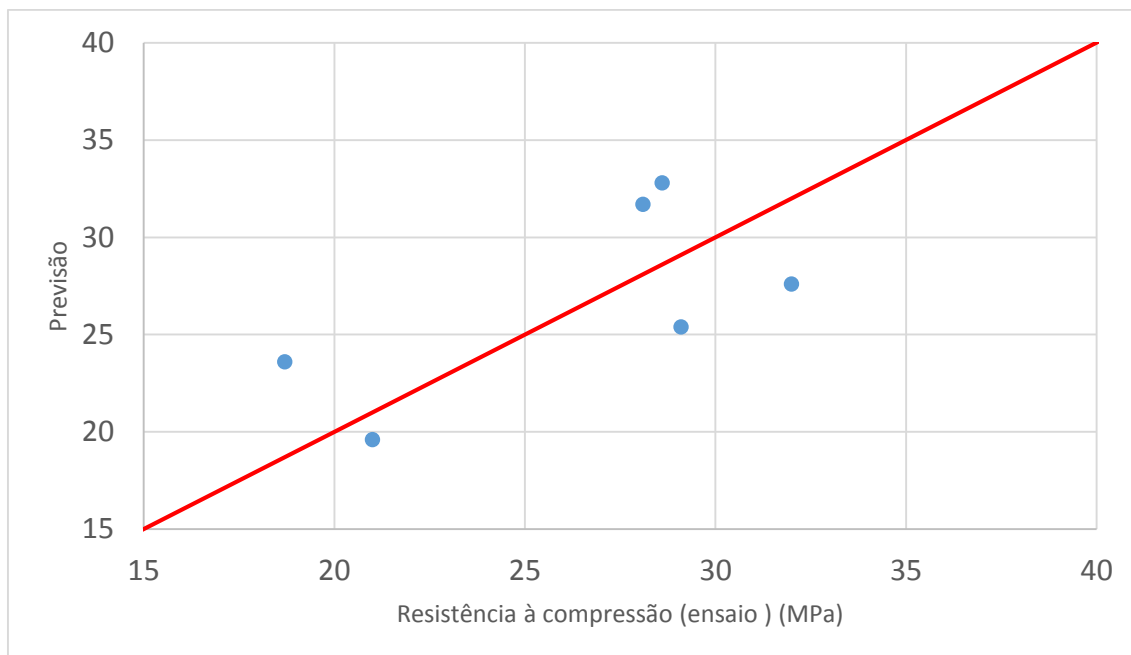


Figura 19 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 2 dias.

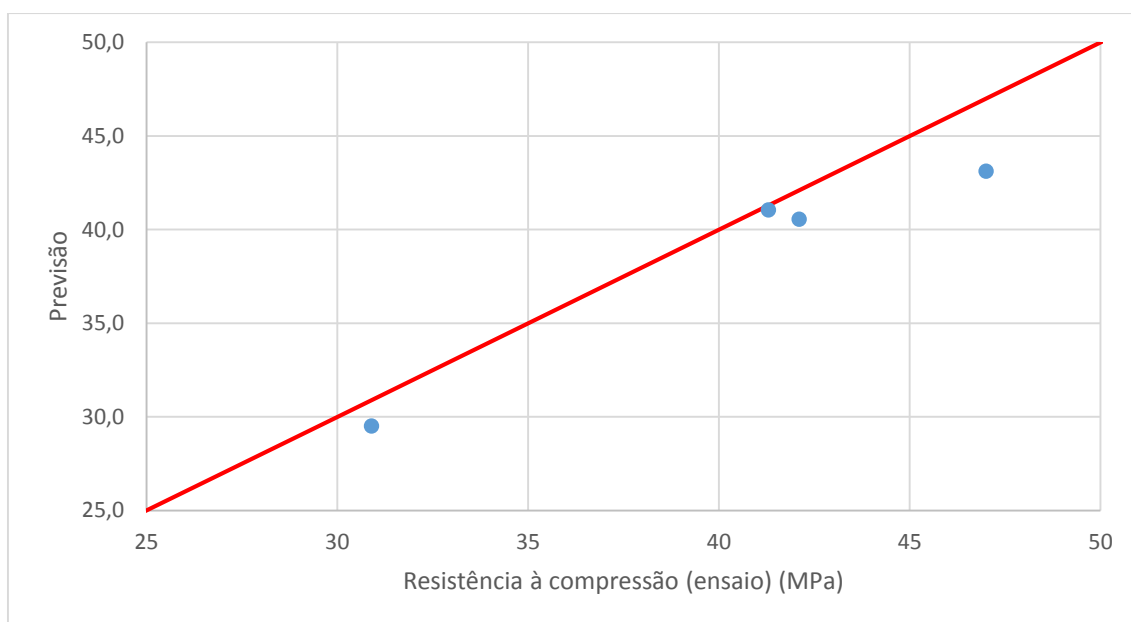


Figura 20 - Acompanhamento das previsões - Resistência a 7 dias.

Nesta fase final o modelo de previsão a 1 dia foi testado com amostras médias da produção, enquanto que os modelos a 2 e 7 dias utilizaram amostras dos silos de cimento, denominadas autocontroles. Por não existirem dados de ensaio de resistência a 28 dias, o modelo respectivo não está presente nesta fase de acompanhamento.

Os erros médios relativos de cada um dos modelos estão representados na Tabela 9.

Tabela 9 - Erro nos modelos de previsão.

Modelo de previsão	Erro absoluto médio	Erro máximo
1 dia	9,9%	38,4%
2 dias	14,5%	26,2%
7 dias	4,3%	8,3%

É de notar que, em relação ao período de validação dos modelos, houve um aumento no erro relativo médio. De seguida apresentam-se sugestões para a melhoria dos modelos desenvolvidos.

Restrições dos modelos

Os modelos de previsão têm limitações, uma vez que não têm em conta algumas alterações no processo de produção:

- Modificações na estrutura do C₃S provocadas por alterações na condução dos fornos;
- Alterações nas incorporações e tipos de adjuvantes utilizados;
- Modificações os circuitos de moagem.

4.2. Optimização da incorporação de gesso na moagem de cimento, tendo em conta o desenvolvimento de resitências de cimento e betão

Para a preparação das misturas, recolheram-se 60 Kg de clínquer e 10Kg de gesso. Ao clínquer incorporaram-se diferentes percentagens de gesso, de acordo com as proporções abaixo:

Tabela 10 – Número de identificação dos ensaios realizados com diferentes incorporações de gesso.

ID Mistura	Incorporação Gesso (%)
34937	2
34938	4
34939	6
34940	8

Estas misturas foram então moídas num moinho de bolas. Devido a dificuldades na moagem do gesso, não se conseguiu a mesma finura em todas. No final das moagens estas apresentaram as finuras indicadas na Tabela 10, determinadas por peneiração a 45µm.

Para confirmar que as misturas continham as incorporações correctas de gesso, estas foram analisadas por XRD. Os resultados confirmaram uma preparação correcta (ver

ID Amostra	Resíduo de peneiração 45µm (%)	Gesso Total (XRD) (%)
34937	5,5	2,1
34938	6,0	3,6
34939	6,2	5,6
34940	6,7	8,0

Tabela 11)

Tabela 11 - Resultados de ensaios de resíduo 45 e XRD às amostras.

ID Amostra	Resíduo de peneiração 45µm (%)	Gesso Total (XRD) (%)
34937	5,5	2,1
34938	6,0	3,6
34939	6,2	5,6
34940	6,7	8,0

4.2.3. Resistência à compressão – Cimento

Procedeu-se à amassadura e ensaio de resistência à compressão de cada uma das misturas, segundo a Norma EN NP 196-1. Os resultados estão representados nas figuras abaixo.

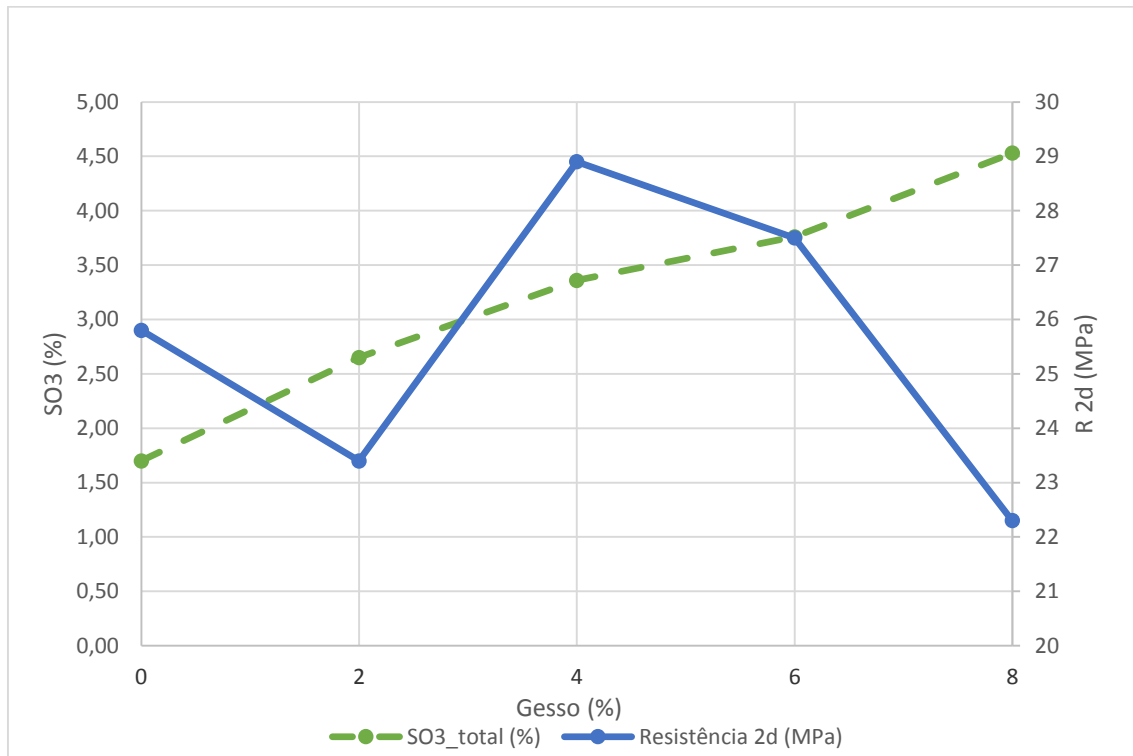


Figura 21 - Resistência à compressão a 2 dias vs. incorporação de gesso no cimento.

A 2 dias, verificou-se que a incorporação de 4% de gesso produziu um máximo de resistência à compressão, correspondente a 3,4% de SO₃ na amostra.

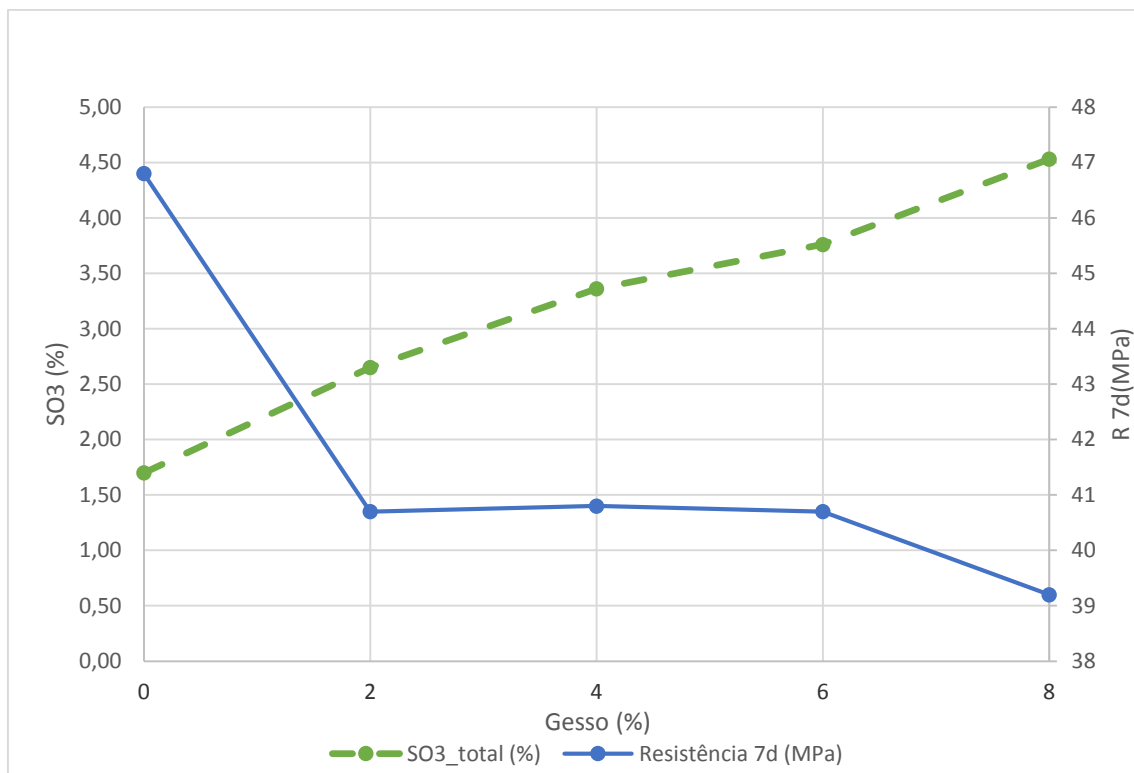


Figura 22 - Resistência à compressão a 7 dias vs. incorporação de gesso no cimento.

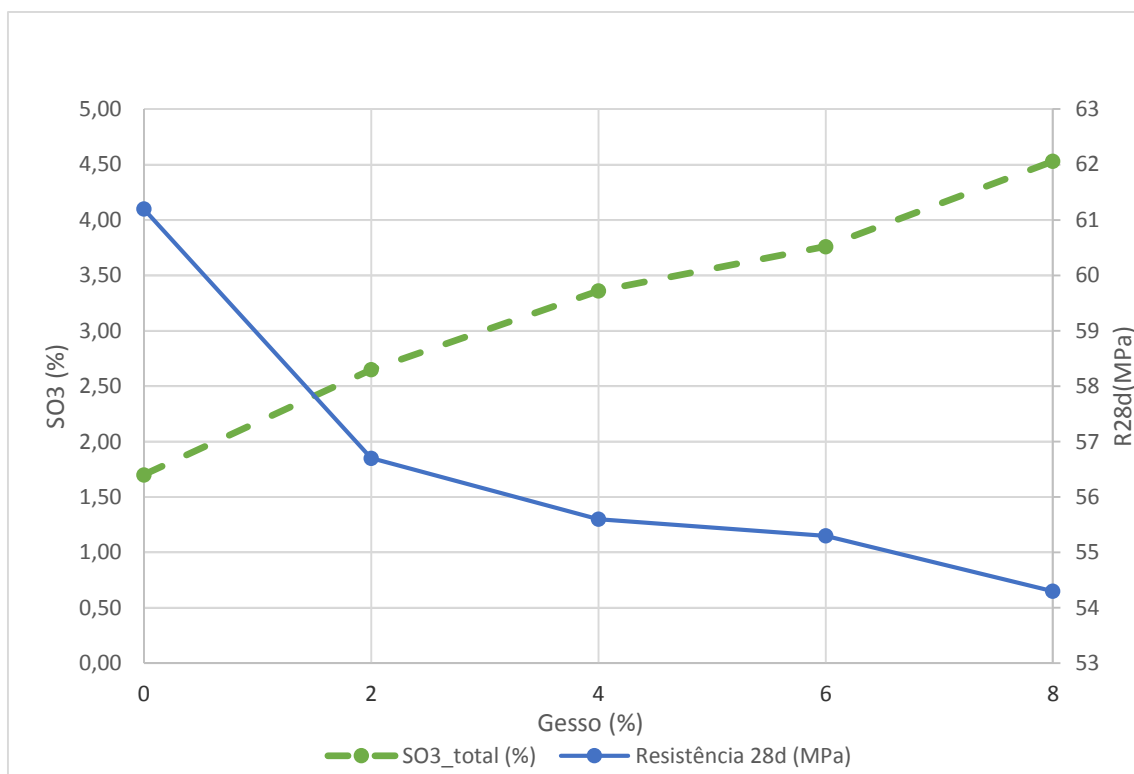


Figura 23 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso no cimento.

Tanto a 7 como a 28 dias, a incorporação de gesso revelou uma influência negativa nas resistências, sendo que o ponto com resistência mais alta correspondeu às misturas sem incorporação de gesso (apenas clínquer).

4.2.4. Resistência à compressão - Betão

Amassou-se também betão com as misturas produzidas, pela Norma EN NP 12390-2, realizando-se ensaio de resistência à compressão a 1 e 28 dias, segundo a Norma EN NP 12390-3.

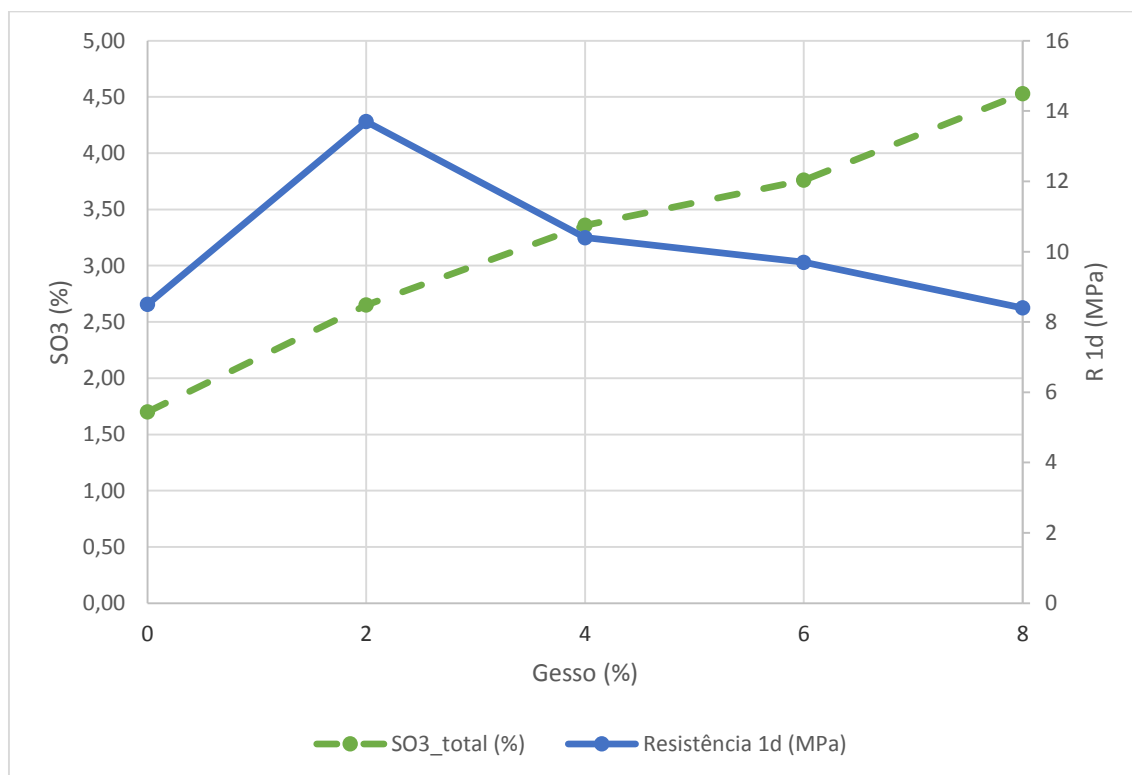


Figura 24 - Resistência à compressão a 1 dia vs. incorporação de gesso – betão.

A incorporação de gesso a 2% resultou num betão com uma resistência à compressão superior a todas as outras incorporações, no valor de 13,7 MPa.

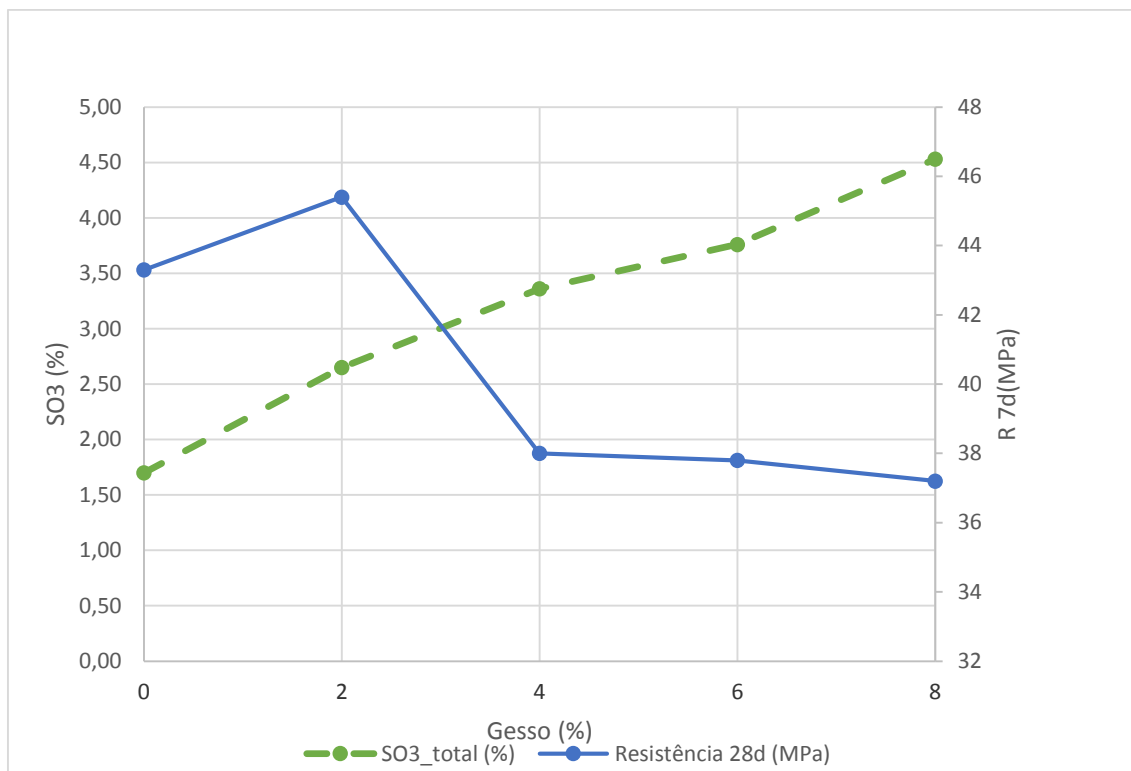


Figura 25 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso – betão.

A 28 dias verificou-se novamente que a mistura com 2% de gesso resultou na resistência mais elevada, 45,3 MPa.

A fim de determinar se existiria outra percentagem de incorporação de gesso que resultasse numa resistência à compressão a 2 dias mais elevada, misturaram-se duas novas amostras em torno da incorporação a 4%: 3 e 5% de gesso. As matérias primas (clínquer e gesso) foram as mesmas utilizadas nas amassaduras anteriores. Os dados de finura obtida e verificação de % de gesso por XRD encontram-se na Tabela 12

Tabela 12 - Resultados de ensaios de resíduo 45 e XRD às novas misturas.

ID Amostra	Resíduo de peneiração 45µm (%)	Gesso Total (XRD) (%)
35592	5,1	3,1
35593	5,7	4,9

Uma vez que a quantidade de misturas disponível não era suficiente para realizar ensaio de resistência sobre cimento e betão, optou-se por estudar apenas cimento. Os resultados estão abaixo. Para ser possível a comparação com os dados anteriormente obtidos, os resultados dos primeiros ensaios foram também incluídos nas figuras.

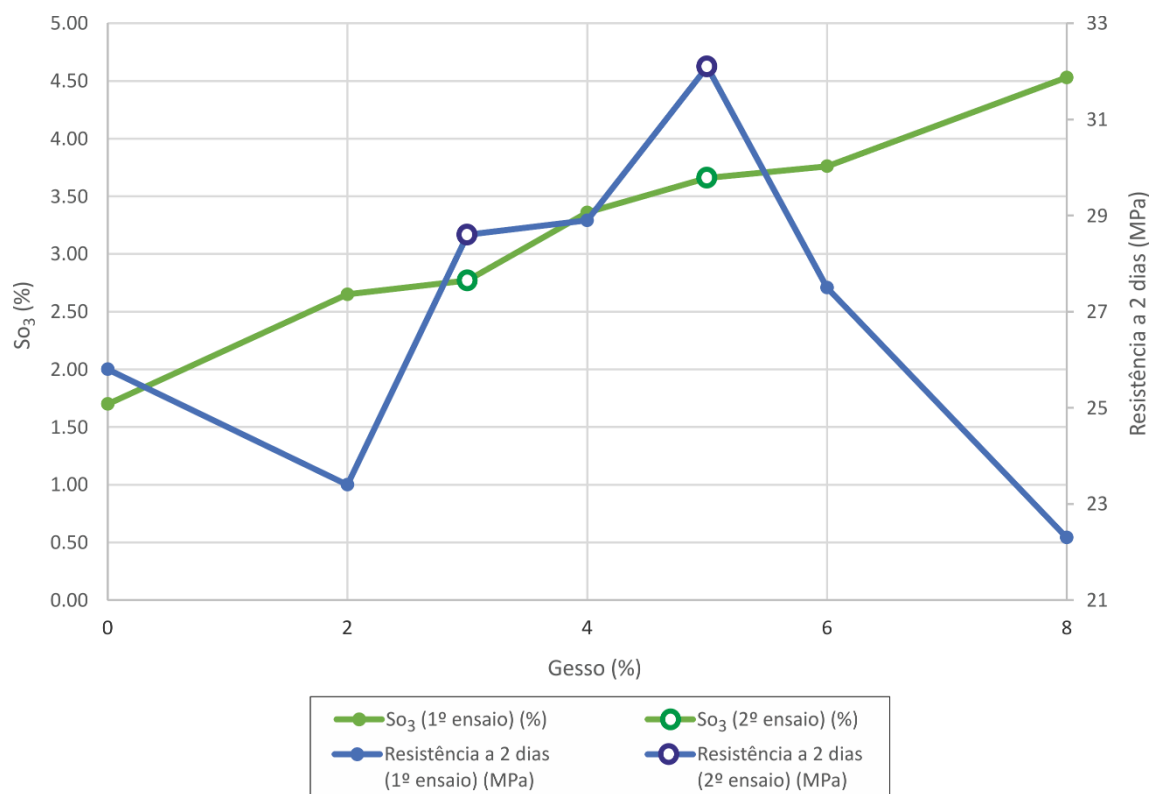


Figura 26 - Resistência à compressão a 2 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.

Estes novos resultados indicaram que, aparentemente, uma incorporação de 5% de gesso produz um ponto óptimo de resistência a dois dias, de 32,1 MPa.

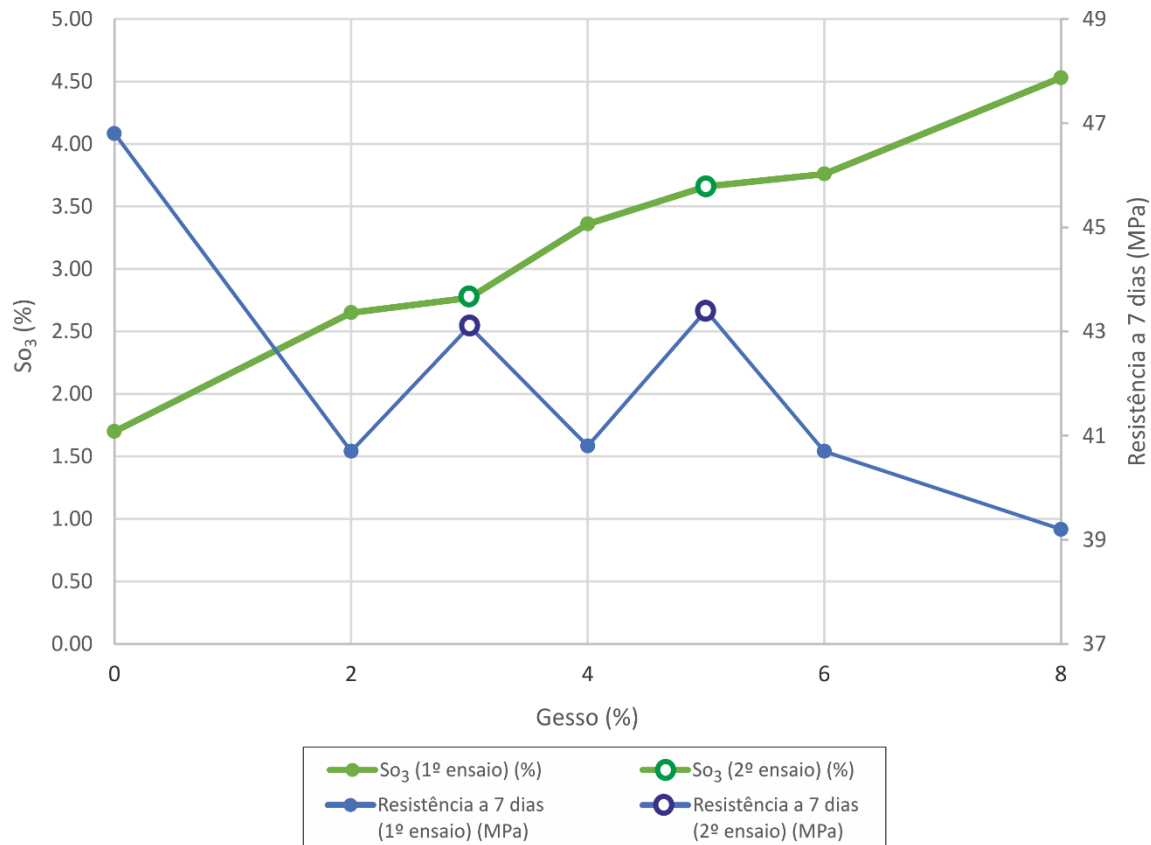


Figura 27 - Resistência à compressão a 7 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.

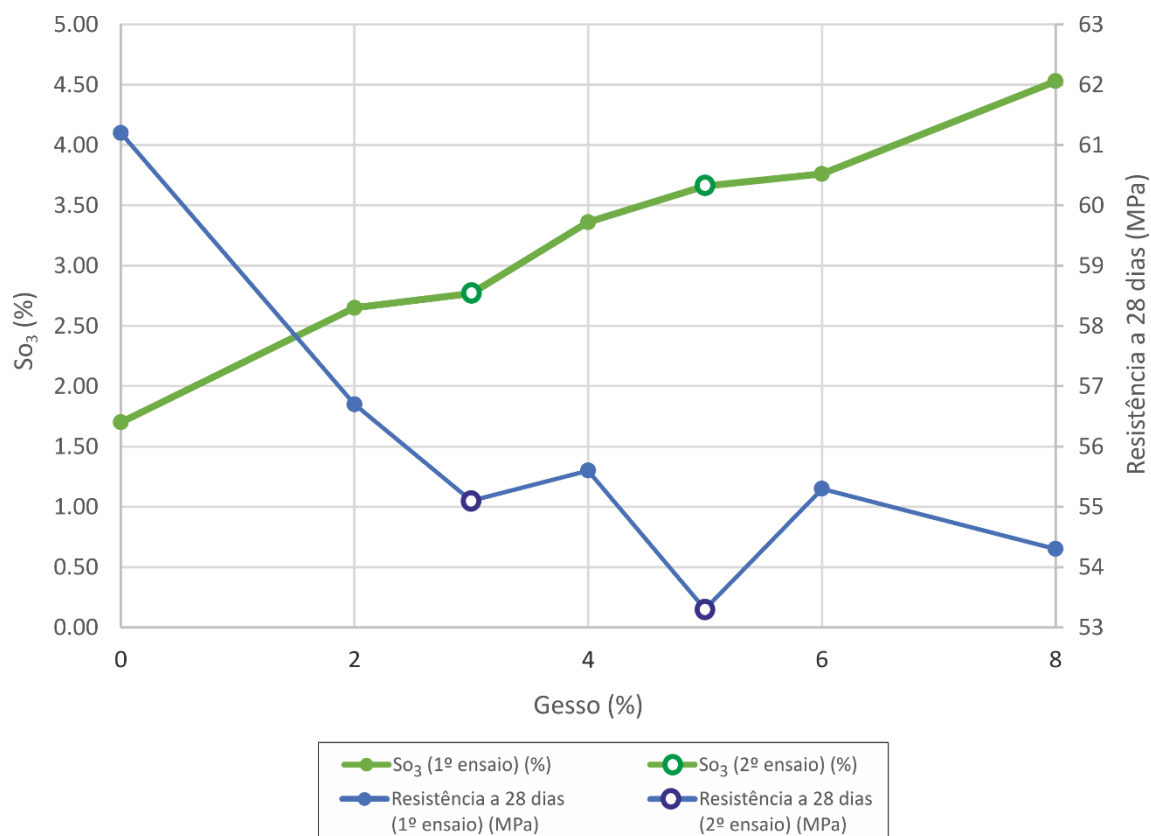


Figura 28 - Resistência à compressão a 28 dias vs. incorporação de gesso a 3 e 5%.

Embora os resultados obtidos nesta nova experiência para a resistência a 2 dias se tenham mostrado promissores assumiu-se, pelas figuras 27 e 28, que os valores de resistência à compressão para as amostras com incorporação de 3 e 5% de gesso não devem ser considerados. Uma armazenagem incorrecta do clínquer e gesso utilizados podem ter levado alterações na sua estrutura (possível contacto com humidade, que hidratou parcialmente as matérias primas) que conduziram a resultados incongruentes.

Em suma, pode dizer-se que uma percentagem de incorporação de 4% de gesso revelou ter um impacto positivo na resistência a 2 dias do cimento, ao passo que nenhuma das diferentes incorporações utilizadas resultou num ponto óptimo de resistência a 7 e 28 dias.

No caso da resistência do betão, a adição de 2% de gesso aparenta produzir a resistência à compressão mais elevada, tanto a 1 como a 28 dias.

5. Conclusões

As correlações desenvolvidas no primeiro tema do presente trabalho são um passo importante no controlo de qualidade do cimento, permitindo ter uma estimativa das resistências à compressão do cimento e facilitando o controlo online do processo de produção de cimento, uma vez que os resultados dos ensaios de resistência demoram 1, 2, 7 ou 28 dias a estar disponíveis, dependendo da idade à qual se pretende a resistência. Os parâmetros estatísticos referentes aos modelos desenvolvidos estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros estatísticos da construção dos modelos de previsão.

Modelo	R ²	Desvio máximo (MPa)
1 dia	0,75	4,6
2 dias	0,92	2,8
7 dias	0,86	5,1
28 dias	0,92	6,0

Estes modelos devem ser ainda sujeitos a actualizações, para que se mantenham adaptados ao processo, acompanhando alterações que este sofra.

No segundo tema determinou-se a percentagem óptima de incorporação de gesso na moagem de cimento, tendo em vista o desenvolvimento de resistências em cimento e betão. O estudo desenvolvido mostrou que uma percentagem de incorporação de gesso de 4% devolve um máximo de resistência a 2 dias para o cimento, não tendo sido determinado um valor óptimo para 7 e 28 dias. Quando ao betão, uma incorporação de 2% de gesso revelou um ponto máximo de resistência para todas as idades estudadas.

6. Trabalho futuro

Embora os modelos desenvolvidos neste trabalho produzam resultados satisfatórios, existem medidas que contribuiriam para uma melhoria nas previsões, que deixo como sugestão para trabalhos futuros nesta área:

- Recolha adicional de amostras: o modelo de previsão a um dia foi construído com 200 amostras; os modelos a 2, 7 e 28 dias foram desenvolvidos com 100 amostras cada. Uma recolha mais alargada de dados pode traduzir-se em maior robustez dos modelos.
- A utilização de gamas mais estreitas de granulometrias pode explicar mais correctamente variações nas resistências quando os parâmetros de mineralogia de mantêm constantes.
- A introdução do tipo de cimento CEM I 52,5R pode também traduzir-se numa maior robustez do modelo. Não foi incluído nos modelos desenvolvidos neste trabalho uma vez que não existiam dados disponíveis.
- Para que os modelos possam ser usados no controlo online da produção, carecem de actualização periódica

Ficam ainda algumas sugestões para aprofundar o estudo do ponto óptimo de incorporação de gesso no cimento:

- Estudo do impacto de diferentes formas de gesso(natural, hemi-hidratado e bi-hidratado) nas resistências
- Estudo comparativo de incorporações de gesso em cimentos produzidos com clínqueres de composição mineralógica diferente, nomeadamente diferentes percentagens de C_3A

Glossário

C3S – silicato tricálcico

C2S – silicato bicálcico

C3A – aluminato tricálcico

C4AF – aluminoferrato tetracálcico

Presença – primeira fase da passagem ao estado sólido da mistura de cimento e água, caracterizada por uma perda progressiva da consistência pastosa da mistura.

Endurecimento – segunda fase da passagem ao estado sólido da mistura de cimento e água, onde as redes cristalinas formadas impedem a pasta da mistura de continuar a ser deformável, formando-se uma massa rígida.

Cimento – mistura de clínquer, gesso e calcário utilizado principalmente como betão

Betão – mistura de cimento, água, areia e brita utilizado na construção.

7. Bibliografia

A Bachiurrini, 1986. Influence de la calcite sur l'hydratation de l'aluminate monocalcique - Corrélation entre les résultats expérimentaux et la thermodynamique du système. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cements, Rio de Janeiro*, Volume IV.

Aardt, V. & Visser, S., 1977. Formation of hydrogarnets: calcium hydroxide attack on clays and feldspars. *Cement and Concrete Research*, 7(1).

Abdelrahman, A. A. & Aboud, M. H., 2001. *Determination of Optimum Quantity of Raw Gypsum Addition for Atbara Cement Clinker*, s.l.: Department of Mining, Faculty of Engineering, Khartoum University.

Agrawal, M. & Modi, B. K., 2006. Predicting cement strength. *ZKG International*, No.6 (Volume 59), pp. 39-45.

Aldrige LP, 1980. *Estimating cement strength from cement composition*. Paris, Proceedings of the 7th International Congress on Chemistry of Cement.

Anon., 2011. X-Ray Diffraction Analysis. Em: *Innovations in Portland Cement Manufacture*. Skokie, Illinois: Portland Cement Association, pp. 959-1010.

Bentz, D., Haeker, C., Feng, X. & Stutzman, P., 2002. Prediction of Physical Properties by Virtual Testing. *Process Technology of Cement Manufacture: VDZ Congress*, pp. 53-62.

Bhanumathidas, B. & Kalidas, N., 2004. Dual role of gypsum: Set retarder and strength accelerator. *The Indian Concrete Journal*, Issue Março.

Bogue, R., s.d. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Industrial Engineering and Chemistry*, Vol. 1, No. 4, pp. 192-199.

Chatterjee, A. K., 2011. Raw Materials Selection. Em: *Innovations in Portland Cement Manufacture*. s.l.:Portland Cement Association, pp. 37-64.

Coutinho, A. d. S., 2006. *Fabrico e Propriedades do Betão, Volume I*. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Enders, M., 2003. Quantitative XRD Analysis in automated cement laboratories: requirements for the sample preparation. *ZKG International*, No.5 Volume 56, pp. 54-62.

Frigione G & Marra S, 1976. Relationship between particle size distribution and compressive strength in Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, Issue 6.

FSQP, 2008. *Predição da Resistência a 2 Dias Para os Cimentos CEM I e CEM II*. s.l.:s.n.

Glasser, F., 2011. Em: *Innovations in Portland Cement Manufacture*. s.l.:Portland Cement Association.

Grimsley, G., 1999. *The gypsum of Michigan and the Plaster Industry*. Washington, D.C.: Robert Smith Printing CO..

Haecker, C. J. & Bentz, D. P., 2000. *Influence of Sulfate Source and Content on Hydration Kinetics and Compressive Strength of Portland Cement*, s.l.: Wilhelm Dyckerhoff Institut.

Instituto Português da Qualidade, 2006. *Métodos de ensaio de cimentos Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*. s.l.:s.n.

Instituto Português da Qualidade, 2012. *Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*. s.l.:s.n.

Jackson, P. J., 2007. Portland Cement: Classification and Manufacture. Em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford: Elsevier.

Knudssen T, 1980. On particle size distribution in cement hydration. *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris*, II(I-170-5).

Lawrence, C. D., 2007. The Constitution and Specification of Portland Cements. Em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford: Elsevier.

Le Châtelier, H., 1887. Ann. des Mines: s.n.

Locher FW, Sprung S & Korf P, 1973. The effect of particle size distribution on the strength of Portland Cement. *Zement-Kalk-Gips*, Issue 26.

Magistri, M., Recchi, P. & Forni, P., 2010. Optimization in the use of cement additives: effect of gypsum dehydration on the reactivity of performance enhancers.

Malvern Instruments, 2013. *Malvern Resource Center*. [Online] Available at: <http://www.malvern.com/en/support/resource-center/default.aspx> [Acedido em 10 Janeiro 2014].

Manias, C., Retallack, D. & Madsen, I., 2000. XRD for On-Line Analysis and Control. *World Cement*.

Miller, F., 2011. Raw Mix Design Considerations. Em: *Innovations in Portland Cement*. s.l.:Portland Cement Association.

Odler, I., 2007. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. Em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Oxford: Elsevier.

Osbaeck B., 1979. The influence of alkalis on the strength of Portland cement. *Zement-Kalk-Gips*, Issue 32.

Pera, J., Husson, S. & Guilhot, B., 1999. Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, Issue 21.

Peterson, V. K., August 2003. s.l.:Department of Chemistry, Materials and Forensic Sciences - University of Technology, Sydney.

QCL Group, Março 1999. The Role of Gypsum in Cement. *QCL Group Technical Notes*.

Schmees, R., Lengerich, D., Paul, M. & Meier, R., 2006. Cement Strength Analysis. *World Cement*, November, pp. 78-82.

Schmidt, R., 2005. Rietveld Analysis. *ZKG International*, No. 12, Vol. 58, pp. 62-69.

Secil, 2013. [Online] Available at: www.secil.pt/default.asp?pag=proc_fabrico [Acedido em 10 Setembro 2013].

Skapa, R., 2009. *Optimum Sulfate Content of Portland Cement*, Aberdeen: University of Aberdeen - Department of Chemistry.

SM Bushnell-Watson & JM Sharp, 1985. The detection of the carboaluminate phase in hydrated high alumina cements by differential thermal analysis. *Thermochimica Acta*.

Svinning, K., Bremseth, S. & Justnes, H., 1996. X-ray Diffraction Studies on Variations in Microstructure in Portland Cement Clinker Correlated to Variations in Production Conditions in the Kiln. *Proc. Eighteenth Int. Conf. On Cement Microscopy*, pp. 382-403.

Taylor, H., 1997. Portland cement and its major constituent phases. Em: *Cement Chemistry, 2nd edition*. London: Thomas Telford.

Taylor, H., 1997. Structure and properties of fresh and hardened Portland cement pastes. Em: *Cement Chemistry, 2nd edition*. London: Thomas Telford, p. 252.

Tsivilis, S. & Parissakis, G., 1995, Vol 25 No. 1. A Mathematical Model for the Prediction of Cement Strength. *Cement and Concrete Research*, pp. 9-14.

Woods H., S. H. & Starke HR, 1933. The heat evolved by cement during hardening. *Engineering News Record*, Issue 109.

Woods H, S. H. & Starke HH, 1933. The heat evolved by cement in relation to cement strenght. *Engineering News Record*, Issue 110.

